

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace



Vliv technologie přípravy na vlastnosti slitiny Co-Cr-Mo pro
lékařské aplikace

Effect of processing technology on the properties of Cr-Co-Mo
alloy applied in biomedicine

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Vojtěch Rodryč

Studijní program:

N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911T036 Progresivní technické materiály

Téma:

Vliv technologie přípravy na vlastnosti slitiny Co-Cr-Mo
pro lékařské aplikace
Effect of processing technology on the properties of Cr-Co-Mo alloy
applied in biomedicine

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Literární rozbor: fyzikální, mechanické a biokompatibilní vlastnosti, technologie přípravy se zaměřením na selektivní laserové tavení, aplikace slitiny na bázi Co-Cr-Mo
3. Experimentální část: vyhodnocení mikrostrukturních charakteristik, mechanických vlastností u připravených vzorků, elektrochemické chování slitiny v souvislosti s technologií přípravy.
4. Diskuze výsledků
5. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

1. LOSERTOVIÁ, M. Technologie speciálních slitin. Studijní materiály. Epika, Jindřichův Hradec, 2014, 170 s.
2. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. Ed. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, ASM International. 1995. ISBN 0-87170-525-7.
3. VANDENBROUCKE, B., KRUTH, J.-P. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts. Rapid Prototyping Journal, Vol. 13, 4, 2007, s. 196–203
4. Odborné publikace v časopisech Progress in Material Science, Acta Materialia, Materials Science and Engineering, Science and Technology of Advanced Materials, aj.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

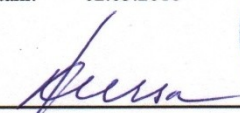
Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.**


Konzultant diplomové práce: doc. Dr. Ing. Monika Losertová

Datum zadání: 30.11.2015

Datum odevzdání: 02.05.2016




prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc.
vedoucí katedry


prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). V případě, kdy zadání DP vychází ze spolupráce se subjekty mimo VŠB -TU Ostrava a řešení studenta, týkající se citlivých dat spolupracujícího subjektu, je zpracováno v samostatné zprávě, tak zveřejněná část DP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran a celkový rozsah DP bude min. 45 stran.

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno.

Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

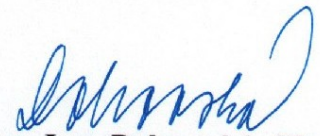
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2015/2016.

Ostrava 2. 11. 2015


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na dentální slitinu na bázi Co-Cr. Teoretická část obsahuje rešerši mechanické a fyzikální a biokompatibilní vlastnosti slitiny se zaměřením na selektivní laserové tavení slitin Co-Cr-Mo-W. Praktická část diplomové práce je věnována vyhodnocování charakteristik výchozího prášku, mikrostruktury vzorků získaných laserovou depozicí s následným tepelným zpracováním a dále elektrochemickému chování slitiny v souvislosti s technologií přípravy.

Klíčová slova

Co-Cr-Mo-W slitina, mikrostruktura, laserové sintrování, biokompatibilita, koroze

Abstract

Diploma thesis is focused on dental alloy based on Co-Cr. Theoretical part contains mechanical, physical and biocompatible properties of the alloy focused on selective laser melting. The practical part of diploma thesis is devoted to the evaluation of particle size of Co-Cr-Mo-W powder, the microstructural characteristic samples after laser deposition and thermal treatment and electrochemical behavior of alloy in connection with the type of used technology.

Keywords

Co-Cr-Mo-W alloy, microstructure, laser sintering, biocompatibility, corrosion

Poděkování

Rád bych poděkoval panu prof. Jaromírovi Drápalovi za veškeré rady, cenné připomínky a vedení diplomové práce. Dr. Ing. Monice Losertové děkuji za odborné rady při zkoumání velikosti a četnosti prášků. Ing. Ondřeji Štefkovi za technické rady při vyhodnocování elektrokorozí. Ing. Kateřině Konečné bych chtěl poděkovat za provedení SEM dokumentace a EDX analýze a paní Naděždě Brychtové za pomoc při přípravě vzorků.

Obsah

1.	ÚVOD	10
2.	POPIS CHROMKOBALTOVÝCH SLITIN	12
2.1	Struktura.....	12
2.2	Chování prvků v Co slitinách.....	13
2.3	Fázové přeměny v chromkobaltových slitinách.....	14
2.4	Vlastnosti	14
2.4.1	Fyzikální vlastnosti	14
2.4.2	Mechanické vlastnosti	15
2.4.3	Zkoušky mechanických vlastností	16
3.	POPIS Co-Cr-Mo SLITINY	17
3.1	Vitallium	17
3.2	Typy a zařazení jednotlivých kobaltových slitin pro dentální použití	18
3.2.1	Vitallium 2000	18
	19
3.2.2	Vitallium 2000 Plus.....	20
	20
3.2.3	Oranium	20
3.2.4	OraniumCeramic	21
3.2.5	CoCrMo slitiny Rermanium®	22
3.2.6	Slitina ASTM F75	23
3.3	Biokompatibilita kobaltových slitin.....	25
3.4	Koroze kobaltových slitin	26
3.5	Technologie a zařízení pro výrobu kobaltové slitiny	26
3.5.1	Laserové sintrování	26
3.5.2	Metoda DMLS	27
3.5.3	Výrobní zařízení EOSINT M270	32
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	34
4.1	Elektrochemické chování slitiny Co-Cr-Mo-W	34
4.1.1	Příprava měřicího zařízení	35
4.1.2	Výsledky měření	36
4.1.3	Vyhodnocení měření korozní rychlosti slitiny Co-Cr-Mo-W	39
4.2	Hodnocení velikosti a četnosti Co-Cr-Mo-W prášků.....	40

4.2.1	Hodnocení velikosti částic pomocí SEM a software Mishell.....	40
4.2.2	Hodnocení distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce	49
4.2.3	Vyhodnocení pomocí 3D optického mikroskopu.....	54
4.3	Žihání Co-Cr-Mo slitiny	59
4.4	Mikrotvrdost Co-Cr-Mo slitiny.....	61
4.5	Mikrostruktura Co-Cr-Mo-W slitiny.....	62
4.5.1	Vyhodnocení mikrostruktury pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) .	62
4.5.2	Fotodokumentace mikrostruktury ze SEM	63
4.5.3	Vyhodnocení chemického složení vměstků ze SEM (BEC).....	64
4.5.4	Vyhodnocení mikrostruktury pomocí optického mikroskopu OLYMPUS IX70	67
4.5.5	Fotodokumentace mikrostruktury z optického mikroskopu OLYMPUS IX 70	67
5.	DISKUSE.....	73
6.	ZÁVĚR	75

1. ÚVOD

Během několika let, v nichž se chromkobaltové slitiny užívají pro odlévání konstrukcí částečných snímatelných náhrad, se vlastnosti dentálních slitin stále zlepšují a jejich využití se neustále rozšiřuje. U nás se začaly používat v padesátých letech minulého století nejprve slitiny dovážené a v šedesátých letech se objevila i slitina domácí výroby pod názvem Oralium.

Všude ve světě dosáhly chromkobaltové slitiny obrovského úspěchu a svými vynikajícími vlastnostmi vzbudily zájem ve výrobě částečně snímacích náhrad místo slitin zlata. Zajímavé však je, že přes univerzální rozšíření nejsou dodnes vlastnosti chromkobaltových slitin tak dokonale prozkoumány jako vlastnosti zmíněných slitin zlata. Chromkobaltovou slitinu objevil v roce 1907 jeden z průkopníků automobilového průmyslu E. Haynes a pro její lesk, tvrdost, pevnost a odolnost proti zbarvení ji nazval Stellite. V průmyslu se ale přes tyto nepochybné kvality začala užívat až v roce 1941 k výrobě lopatek do leteckých plynových turbín. Už v roce 1929 však R.W Erdle a C. H Prange sestavili slitinu Vitallium, podobnou Haynesovým Stelliteům a zasloužili se tak o první slitinu vhodnou pro stomatologické účely. Jejich zásluhou ale bylo i propracování vhodné lící techniky a zavedení vhodné formovací hmoty pro vysokotavitelné slitiny. Po Vitalliu rychle následovaly další výrobky, např. Ticonium, Niranium, Lunorium, Duralium, které se v 50. letech začaly rozšiřovat i v Evropě [1].



Obr. 1 CoCrMo konstrukce [2]

Pokud hovoříme o biokompatibilních materiálech na bázi kobaltu, téměř výhradně jde o chromkobaltové slitiny, které patří mezi progresivní materiály technicky zajímavé pro užití v lékařských aplikacích. V současné době se k výrobě implantátů nejvíce využívá technicky čistého titanu a jeho slitin, které se vyznačují lepšími biologickými vlastnostmi. Z hlediska biokompatibility je jistě dokonalejší bioaktivní keramika. Chromkobaltová slitina však stále v řadě aplikací vystupuje jako velmi vhodný materiál.

Slitin na bázi Co se s výhodou používá pro lékařské aplikace zejména z důvodu dobrých mechanických vlastností, vhodné technologie výroby a zpracovatelnosti, korozivzdornosti a biokompatibility. Zásadní uplatnění Co-Cr slitiny nalézají v oblasti dentální aplikací a dále jako materiál komponent kloubních náhrad.

Spolu s chromniklovými patří chromkobaltové slitiny mezi nejvíce využívané slitiny v moderním zubním lékařství. Zvláště chromkobaltové slitiny se z technologického i zdravotního hlediska osvědčily jako velmi univerzální a dnes již takřka úplně nahrazují dříve používané slitiny s obsahem stříbra. Ačkoli se již dlouhodobě v zubním lékařství chromkobaltové slitiny využívají v zubním lékařství dlouhodobě a nebyly u nich dosud zjištěny žádné nežádoucí účinky. Lze je v současnosti považovat za jeden z nejlepších dentálních materiálů.

Cílem práce je studium mikrostrukturních charakteristik a případných strukturních vadu použitých vzorků slitiny Co-Cr-Mo-W. Dále pak elektrochemického chování slitiny v souvislosti s technologií přípravy. Podstatné je i vyhodnocení velikosti částic použitého prášku pro laserové sintrování a srovnání zvoleného prášku s konkurenčními prášky.

Práce byla řešena v rámci spolupráce se společností Sinteo, Dental Laser Center, s.r.o. Brno a experimentální část diplomové práce byla realizována v laboratořích RMTVC – projekt LO1203 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – národní program udržitelnosti“.

2. POPIS CHROMKOBALTOVÝCH SLITIN

Vzhledem k použití v oblasti medicíny je vhodné mluvit o slitinách na bázi kobaltu a chromu, neboť právě tyto dva prvky tvoří základ dalších slitin specifických vlastností. Zmiňovaný základ běžných Co-Cr slitin je tvořen tuhým roztokem Co a Cr v poměru přibližně 3:1. Zároveň by prvky Co a Cr měly vyplňovat 90 % z celkového objemu slitiny. Zbývající část objemu je zastoupena dalšími prvky v menších množstvích, mezi nejběžněji užívanými patří Mo a W. Molybden Mo je často zastoupen ve větším množství (5 – 7 %) a lze s jeho pomocí dosáhnout zjemnění zrna a navýšení tvrdosti. Ostatní kovy jsou obsaženy v nepatrném množství. Obsah uhlíku C je primárně spojován s nárůstem tvrdosti. Chemické složení slitiny má výrazný vliv na strukturu materiálu a má bezprostřední dopad i na vlastnosti slitiny. Lze tedy hovořit o prvním faktoru ovlivňujícím použití. Neméně důležitý je rovněž způsob zpracování.

2.1 Struktura

Typická mikrostruktura CoCrMo slitiny, ve stavu po odlití je dendritická, nehomogenní, prostoupena ostrůvky karbidů kobaltu, chromu a molybdenu. V porovnání se strukturou slitin zlata je slitina hrubozrnnější. Karbidy tvoří ostrůvky na hranicích zrn. Stoupne-li jejich počet, nápadně se mění vlastnosti slitiny, která se stává tvrdou a křehkou. Podobný účinek má i vznik nitridů. Obecně sice platí, že vyšší lící teplota a rychlejší ochlazování brání vytvoření souvislých karbidických ostrůvků, ale použití vysokých teplot může vést k reakci taveného kovu s formovací hmotou a vzniku hrubé povrchové struktury. Je tedy důležité spíše chránit slitinu před nauhličením. Přehřátí samo o sobě vede také ke vzniku hrubozrnné krystalické struktury [3].

2.2 Chování prvků v Co slitinách

Kobalt je kov alotropický a feromagnetický. Během tuhnutí se vytvářejí krystaly s mřížkou krychlovou plošně středěnou, neboli fáze α . Při teplotě 1125°C, což odpovídá Curieově teplotě, dojde k přechodu kobaltu ze stavu paramagnetického do stavu feromagnetického. Pro teploty blízké 400°C dojde k bezdifuzní přeměně $\alpha \rightarrow \epsilon$. Fáze ϵ má šesterečnou krystalickou mřížku. Tato přeměna je provázena mírným zvýšením měrného objemu.

Chrom je v kapalném kobaltu rozpouštěn bez omezení. S kobaltem tvoří substituční tuhé roztoky. Teplota tavení se snižuje ze 1495°C u čistého kobaltu na eutektickou teplotu 1400°C při 41 hm. % chromu. Při této teplotě je rozpustnost Cr v tuhém roztoku (Co), přibližně 37 hm. % Cr. Při poklesu teploty se rozpustnost sníží na 33,6 hm. % Cr při 967 °C. Maximum rozpustnosti v tuhém stavu, přibližně 38 %, se dosahuje při eutektické teplotě 1400°C. Při poklesu teploty se rozpustnost sníží na 35 hm. % při 960°C. Fázová přeměna $\alpha \rightarrow \epsilon$ se s rostoucím obsahem chromu posouvá k vyšším teplotám. Chrom, který je vytěsněn z tuhého roztoku vytváří fázi σ v koncentračním rozsahu 51 a 65 hm. % Cr. S rostoucím obsahem chromu také klesá Curieova teplota. Slitiny, které obsahují 13 hm. % chromu jsou za obvyklých teplot paramagnetické.

Podobně jako chrom se v kobaltu rozpouští i molybden. Po přidání 1 hm. % molybdenu se sníží teplota likvidu o 4°C. V tuhém kobaltu se molybden rozpouští až do 27 hm. %. Rozpustnost se snižuje s klesající teplotou, podobně jako u chromu. Taktéž další kovy, jako jsou wolfram, nikl, železo a křemík, tvoří s kobaltem tuhé roztoky s omezenou rozpustností. Oproti tomu malé atomy uhlíku či dusíku se ukládají mezi uzlovými polohami v krystalové mřížce a tvoří s kobaltem interstitické tuhé roztoky. Všechny legující prvky taktéž snižují teploty likvidu a solidu [4].

2.3 Fázové přeměny v chromkobaltových slitinách

O rozsahu a intenzitě chemických mikronehomogenit nelze usuzovat z velikostí rozdílu teplot tání jednotlivých kovů tvořící slitinu. Chromkobaltové dentální slitiny obsahují chrom s teplotou tání 1860°C a molybden s teplotou tání 2623°C . V reálných podmínkách vznik mikronehomogenit a jejich složení ovlivňuje přidání legujícího prvku, přičemž se teploty likvidu a solidu snižují či zvyšují. V kobaltových slitinách chrom i molybden snižují teploty likvidu a solidu, wolfram obě teploty mírně zvyšuje (max. o 10°C při přídatku 26 hm. % W v binárním systému Co – W).

2.4 Vlastnosti

Při pokojové teplotě je hustota kobaltu $8,92\text{ g/cm}^3$, chromu $7,14\text{ g/cm}^3$ a molybdenu $10,2\text{ g/cm}^3$. Při legování kobaltu chromem dochází k poklesu hustoty, naproti tomu molybden a wolfram hustotu zvyšuje. Protože v dané slitině obsah chromu, než obsah molybdenu dojde k celkovému snížení hustoty. Běžně se udává hodnota v rozmezí $8,2\text{ g/cm}^3$ až $8,4\text{ g/cm}^3$.

2.4.1 Fyzikální vlastnosti

Během rozpouštění chromu a molybdenu v tuhém kobaltu se zabarvení nemění. Při styku povrchu slitiny se vzduchem se vytváří film oxidů chromu, to zapříčiní pasivaci povrchu vůči atmosférickým vlivům. Tato ochrana zajišťuje odrazivost světla a tímto také fakt, že lesk Co-Cr-Mo slitiny se časem nemění. To je důvod, proč je tato slitina mimo jiné využívána pro výrobu optických zrcadel.

Atomy chromu a molybdenu, které jsou uloženy v uzlových polohách krystalové mřížky kobaltu, navyšují četnost kolizí pohybujících se elektronů daných rozdílem elektrických potenciálů nebo teplot, který působí na slitinu. Tento jev se projeví navýšením měrného elektrického odporu (rezistivity), a zhoršením tepelné vodivosti za normálních teplot.

2.4.2 Mechanické vlastnosti

Kobalt je legovaný dalšími prvky kvůli navýšení smluvní meze kluzu $R_{p0,2}$ a pevnosti v tahu R_m . Berme v úvahu, že průměr atomů kobaltu je 0,25 nm, chromu 0,266 nm a molybdenu 0,28 nm [5], pak substituce atomů Co atomy Cr nebo Mo zapříčiní v jejich okolí deformaci krystalové mřížky. Tímto vzroste odpor vůči posuvu atomů v rovinách krystalů. To se v makroskopickém měřítku projeví větším odporem vůči snaze vnější síly vyvolat deformaci. O zpevňujícím účinku chromu svědčí hodnoty smluvní meze kluzu, které u vyžíhaného čistého kobaltu dosahují 310 MPa a u slitin Co-25Cr-5Mo se hodnota smluvní meze kluzu dostává na hodnotu až 390 MPa. Podle Zeunera [6] se u těchto slitin zřetelněji projevuje zpevňující účinek molybdenu až při obsahu překračujících 5 hm. %.

Účinnějšího zpevnění kobaltových slitin dosáhneme přísadou uhlíku či dusíku. Rozpustnost uhlíku v kobaltu je omezená, převládají totiž odpudivé síly mezi atomy kobaltu a uhlíku. Nicméně mezi atomy uhlíku a chromu nebo molybdenu převládají síly přitažlivé. Projevuje se to tak, že se tvoří karbidy chromu a molybdenu. Částice karbidů nalezneme v kovové matici tuhého roztoku ε a kladou odpor vůči deformaci. Podobným mechanismem zpevňuje kobaltové slitiny i dusík. Ten tvoří s chromem i molybdenem velmi stabilní nitridy. Částice jsou uloženy v matici tuhého roztoku.

Tvrдост je v první řadě způsobena obsahem kobaltu, a teprve v druhé řadě přítomností karbidů. Druhý faktor je však o to důležitější, že je závislý na způsobu zpracování. Tavíme-li při odlévání slitinu oxidačně (kyslíko-acetylovým plamenem s nadbytkem kyslíku), obsah karbidů klesne a slitina je měkkší. Naopak stoupne-li obsah uhlíku při tavení plamenem s nadbytkem acetyleny, nebo tavíme-li elektrickým obloukem a uhlíky se dotknou taveniny, odlitek je velmi tvrdý a křehký. Ve srovnání se zlatoplatinovými slitinami je tvrdost CoCrMo slitin poměrně o jednu třetinu větší. Protože se ale tvrdost obou typů slitin měří odlišnými způsoby (slitina AuPt podle Brinella, a CoCrMo podle Rockwella), je srovnání obvykle obtížné[7].

Pevnost kobaltchromových slitin v tahu má být minimálně 612MPa (což je stejně nebo méně než u vytvrzené slitiny AuPt). Pevnost je značně ovlivněna velikostí zrn – hrubozrnné odlitky jsou méně pevné. Z dalších mechanických vlastností je podstatný modul pružnosti, který nás informuje o rigiditě odlitku. Čím je vyšší, tím je náhrada rigidnější a méně pružná.

Měrná hmotnost kobaltchromových slitin se pohybuje v rozmezí 8 až 9 g/cm³, což je ve srovnání s podstatně vyšší hustotou zlatých slitin značně výhodné. Tepelná kontrakce se udává 2,3%, lze ji však vhodnou zatmelovací technikou snížit, např. technikou fosfátové formovací hmoty.

Kobaltchromové slitiny se někdy dělí na vysokotavitelné s tavicí teplotou nad 1300°C a na slitiny s tavicí teplotou do 1300°C. Vitallium má tavicí teplotu 1550°C [8].

2.4.3 Zkoušky mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti kobaltových slitin dentálních slitin se zjišťují zkouškou tahem podle doporučení ISO 6892. Vzorky pro zkoušku tahem se odlévají metodou "ztraceného vosku" dle instrukcí výrobce. Výhodné je zaformování vzorků používaných pro odlévání hliníkových bronzů [9]. Formování minimalizuje výskyt oxidických vměstků ve zkoušeném objemu těles. Dle doporučení ISO 6871-1 musí mít kobaltové dentální slitiny minimální smluvní mez kluzu $R_{p0,2} = 500$ MPa a tažnost $A = 3$ %. Požadovaných hodnot $R_{p0,2}$ lze dosáhnout u slitin obsahujících uhlík nebo dusík či oba prvky současně.

Uvážíme-li, že obrobiteľnosť kovových materiálů je úměrná odporu vůči vniku břitů řezného nástroje pod jejich povrch a tento odpor je úměrný pevnosti obráběného materiálu, pak zvyšování pevnosti musí provázet zhoršování obrobiteľnosti. Proto frézování a broušení odlitků z kobaltchromových slitin je bohužel náročnější na spotřebu nástrojů i energie [10].

3. POPIS Co-Cr-Mo SLITINY

Historicky poprvé byla chromkobaltová slitina (Co-Cr) použita v dentální aplikaci v 30. letech 20. století jako levnější alternativa místo slitin ušlechtilých kovů, především zlata. Od 40. let 20. Století se tato slitina používá i v ortopedických aplikacích. Postupné rozšíření bylo v počátcích užívání těchto slitin omezováno především problémy s dostupností kobaltu [11, 12, 13]. Dnes se slitiny na bázi Co běžně užívají pro výrobu ortopedických i dentálních implantátů.

3.1 Vitallium

Obecně nejznámější slitinou na bázi Co je slitina nazývaná Vitallium, která byla vyvinuta v laboratořích Austenal v roce 1932. Pro chemické složení této slitiny je typická kombinace prvků: Co, Cr, Mo a případně i dalších prvků. Některé zdroje [14] uvádí poměry mezi prvky například takto: 60% Co, 20% Cr, 5% Mo + další kovy.

Dle [15] je Vitalliem nazývána i slitina $\text{CoCr}_{27}\text{Mo}_5\text{Ni}_3$. Název Vitallium chápeme jako obchodní značku užívanou výrobcem pro slitiny tohoto typu obecně, nikoli jako název slitiny s přesně daným definovaným složením. Vitallium je nejvýznamnější kobaltovou slitinou pro lékařské aplikace, která stála u vzniku celého odvětví kobaltových slitin, používaných pro medicínské účely.



Obr. 2 Logo slitiny Vitallium [16]

3.2 Typy a zařazení jednotlivých kobaltových slitin pro dentální použití

Dentální slitiny neušlechtilých (obecných) kovů – dělení dle normy na základě chemického složení takto [17]:

ČSN EN ISO 6871-1 Dentální neušlechtilé slitiny slévárenské. Část 1: Kobaltové slitiny

ČSN EN ISO 6871-2 Dentální neušlechtilé slitiny slévárenské. Část 2: Niklové slitiny

Norma ČSN EN ISO 6871-1 (část 1.: Kobaltové slitiny). Norma definuje možné obsahy jednotlivých prvků těchto slitin (85 hm. % kobaltu spolu s chromem a niklem, z čehož samotný chrom tvoří minimálně 25 %, dále alespoň 4 hm. % molybden). Tyto slitiny jsou biokompatibilní a vyhovují doporučení ISO/TR 7405 a ISO 10993-1 (netoxické, nekancerogenní, nemutagenní s minimálními alergizujícími účinky) [17].

V současné době je na trhu k dispozici rozsáhlé spektrum biomateriálů na bázi Co schválených pro používání na různé dentální aplikace. Složení slitin jednotlivých výrobců je v řadě případů zcela minimální. Častokrát se konkurenční slitiny odlišují pouze několika procenty zastoupených prvků. Pro dentální lékařské aplikace je rovněž možné rozdělit slitiny na „běžné“ konstrukční slitiny a slitiny pro vypalování (metalokeramika).

3.2.1 Vitallium 2000

Nové Vitallium 2000 již tradičně vyráběné společností Austenal je současně používanou slitinou tohoto druhu, jež splňuje požadavky vyšší úrovně kvality a estetiky. Složení slitiny je navrženo k zachování „legendární síly“ Vitallia při současném zlepšení prakticky všech pracovních charakteristik. Vitallium 2000 je s důvěrou používáno zubními lékaři jako velmi vyhovující materiál, zvláště pro částečné snímatelné náhrady [16, 18].

Výhodné vlastnosti slitiny zvláště ocení pacienti:

- pevnost v tahu více než 885 MPa poskytuje slitině extrémní odolnost proti porušení lomem;
- mez kluzu nad 600 MPa zabraňuje vzniku trvalé deformace;
- nižší tvrdost minimalizuje otěr a obrušování protějších zubů
- biokompatibilita, žádné alergické reakce;
- hladký povrch si zachovává vysoký lesk a je odolný proti plaku;
- menší a lehčí konstrukce s vyšší životností, estetický design částečně snímatelné náhrady zajišťuje pohodlí a kladné přijetí pacientem [16, 18].



Obr. 3 Logo slitiny Vitallium 2000 [16]



Obr. 4 Rám slitiny Vitallium 2000 [19]

3.2.2 Vitallium 2000 Plus

Zavedením Vitallia 2000 Plus Austenal se posunul standard slitin tohoto druhu na ještě vyšší úroveň. Tento typ slitiny se vyznačuje vynikajícími fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, které zatím chromkobaltových slitin nebyly dosaženy. Vitallium 2000 Plus včleňuje do přípravy řízené přidávání dusíku, což ve výsledku zaručuje nárůst pevnosti v tahu. Společně s dvojnásobným prodloužením oproti normálnímu Vitalliu, může slitina nabídnout pacientům skutečně dokonalou zubní náhradu. Vlastnosti slitiny:

- mimořádná pevnost a odolnost proti lomu, která umožňuje ještě menší, lehčí a jemnější konstrukce;
- možnost dosažení čistšího, hladšího povrchu s odolností proti plaku, a to spolu se zachováním vysokého lesku [18].



Obr. 5 Rám slitiny Vitallium 2000 Plus [20]

3.2.3 Oralium

Oralium je kobaltchromová dentální slitina českého původu (Safina, a.s.) Má vysokou pevnost. Její uplatnění je především v konstrukci snímatelných náhrad. Slitina je vyznačována velmi dobrou korozní odolností a biokompatibilitou. Neobsahuje nikl, ani jiné zdraví nebezpečné prvky např. berylium [21].

3.2.4 OraliumCeramic

OraliumCeramic je dentální slitina také na bázi kobaltu s celkově podobným chemickým složením a příbuznými vlastnostmi, kterými se vyznačuje i slitina Oralium. Odlišnost slitin najdeme v jejich použití, Oralium Ceramic se používá pro kovokeramické práce. Neobsahuje nikl, který je alergenní, ani toxické berylium [22].

Tab. 1 Popis Oralium a OraliumCeramic [21,22]

Popis, fyzikální a mechanické vlastnosti										
Oralium						OraliumCeramic				
Chemické složení v hm. %	Co	Cr	Mo	W	Si	Co	Cr	Mo	W	Si
	63,5	28,5	5,8	x	x	61,0	26,0	6,0	x	x
Indikace	Konstrukce snímatelných náhrad					Korunky, můstky, kovokeramické práce				
Barva	-					Bílá				
Hustota [g.cm ⁻³]	8,4					8,5				
Teplota solidu	1 390°C					1 320°C				
Teplota likvidu	1 420°C					1 335°C				
Mez kluzu Rp _{0,2}	700 Mpa					500Mpa				
Mez pevnosti Rm	835 Mpa					600 Mpa				
Tažnost	350 (HV 5)					350 (HV 10)				
Modul pružnosti v tahu E	220 000 MPa					205 000 MPa				
Parametry zpracování										
Způsob tavení	Indukčně, plamenem, el. obloukem					Indukčně, plamenem				

3.2.5 CoCrMo slitiny Remanium®

Slitiny Remanium® se vyrábějí kontinuálním litím, přičemž je dosaženo homogenní struktury a optimalizovaných fyzikálních vlastností. Slitiny neobsahují z hlediska medicíny žádné nebezpečné přísady (beryllium, galium, indium, kadmium, nikl ani železo). Zvlášť nepřítomnost niklu umožňuje použití u pacientů, kteří se vyznačují alergií na tuto látku. Slitiny jsou optimální z hlediska odolnosti vůči prostředí dutiny ústní a šetrnosti k tkáním [23].

Mechanické vlastnosti těchto slitin umožňují jemné, tuhé a pružné konstrukce odolné proti lomu. Stabilitu konstrukcí zajišťují především vysoké hodnoty modulu pružnosti. Hodnoty pevností jednotlivých slitin splňují požadavky různých konstrukcí náhrad. Slitiny univerzálně použitelné v celém spektru skeletových náhrad a kombinované techniky [23]. Tyto slitiny se vyznačují dentálně - technickými vlastnostmi:

- vysoké elastické parametry (pružnost) při zachování vysoké tvrdosti, tzv. aktivovatelnost (vysoké hodnoty tažnosti);
- po tavení následuje tzv. lití v momentě zrcadlení (zamezení přehřívání);
- opracování a leštění (vysokého lesku je dosahováno pomocí elektrolytického leštění);
- vynikající možnosti svařování laserem (LOM = „Laser Optimized Material“) [23].

Slitiny Remanium® pro korunky a můstky slouží jako napalovací slitiny, tedy slitiny pod keramiku. Mají vysokou odolnost proti korozi, která je srovnatelná jako u slitin s obsahem zlata. Při přípravě je tavenina řídká, čistá a plynule tekutá bez bublin, což snižuje možnost výskytu bublinek dutin v odlitku. Díky nízkému koeficientu tepelné roztažnosti slitiny s dále nanášenou napalovací keramikou je dosaženo vysoce pevného spojení. V souvislosti s napalováním je další vhodnou vlastností slitiny její vyšší tepelná stabilita. Nižší hodnoty tvrdosti přináší vyšší efektivitu a menší náročnost prováděných prací. V neposlední řadě je velmi důležitý estetický vzhled. Vynikající vlastnosti pro fazetování dodávají konečnému produktu perfektní estetickou podobu splňující nejvyšší nároky.

Pro slitiny Remanium® pro korunky a můstky jsou charakteristické vlastnosti:

- slitiny s nižšími hodnotami tvrdosti přináší extrémně dobrou opracovatelnost (frézování, leštění), vynikající schopnost svařování laserem umožněná minimálním obsahem uhlíku;
- výborné tavení a tečení materiálu umožňuje vyšší efektivitu pracovního procesu;
- slitiny jsou vhodné jak k vysokofrekvenčnímu odlévání, tak i pro tavení v neutrální zóně plamene (při tavení neprská);
- přijatelné ekonomické nároky spojené s dobrou biologickou snášenlivostí;
- použitelnost zcela univerzální (korunky a můstky, dvouplášťové korunky, adhezivní můstky, sekundární části skeletových náhrad - kombinované práce) [23].

3.2.6 Slitina ASTM F75

Slitina ASTM F 75 je díky svým vlastnostem používána k náročným aplikacím, kterými zubní implantáty bezesporu jsou. Příprava materiálu probíhá v kontrolovaném prostředí, jako je např. proces vakuového tavení účinkem elektronového paprsku, čímž je dosahováno kvalitnějších dílů s lepšími vlastnostmi. Nejčastější technologií výroby tohoto materiálu na bázi CoCrMo je prášková metalurgie [25].

Ukázkou slitiny daného typu může být slitina ARCAM ASTM F75, která je nemagnetická. Tato CoCrMo slitina je vyznačována vysokou pevností, tuhostí a tvrdostí v kombinaci s vysokou odolností proti korozi, dobrou biokompatibilitou a vynikající odolností proti opotřebení. Údaje o chemickém složení vybraného materiálu uvádí tab. 2. V tabulce je provedeno srovnání požadavků obecné slitiny F 75 a konkrétní slitiny výrobce Arcam. V tab. 3 jsou uvedeny mechanické vlastnosti slitiny ASTM F75.

Tab. 2 Chemické složení slitiny ASTM F75

Chemické složení (hodnoty základních prvků uvedené v hm. %)		
	Arcam ASTM F75*	ASTM F75 (norma)
Chrom (Cr)	28,5 %	27-30 %
Molybden (Mo)	6 %	5-7 %
Nikl (Ni)	0,25 %	< 0,5 %
Železo (Fe)	0,2 %	< 0,75 %
Uhlík (C)	0,22 %	< 0,35 %
Křemík (Si)	0,7 %	< 1 %
Mangan (Mn)	0,5 %	< 1 %
Wolfram (W)	0,01 %	< 0,2 %
Dusík (N)	0,15 %	< 0,25 %
Kobalt (Co)	zbytek	zbytek

Tab.3 Mechanické vlastnosti slitiny ASTM F75

Mechanické vlastnosti			
	Arcam - přirozený stav*	Arcam – po tepelném zpracování*	ASTM F75-07 (norma)
Tvrdost (Rockwell)	47 HRC	34HRC	25-35 HRC
Pevnost v tahu R _m	-	960 MPa	655 MPa
Pevnost v tahu R _{mmax}	-	560 Mpa	450 Mpa
Tažnost	Nevyhovující	20 %	> 8 %
Kontrakce	Nevyhovující	20 %	> 8 %
Mez únavy (při 610 Mpa)	-	> 10 milionů cyklů	-

3.3 Biokompatibilita kobaltových slitin

Anodové rozpouštění kovů v dutině ústní může poškozovat zdraví pacientů ošetřených kovovými náhradami. Rozpouštění nastává nejen v místech styku se slinami či nápoji a jinými tekutinami, ale také s tkáněmi. Obohacení tkání kationty kovů může vyvolat záněty nebo alergie. Rozmanitost prostředí stýkajícího se s povrchem kovových náhrad komplikuje jevy podílející se na tvorbě pasivačních povlaků, omezujících případně i blokujících anodové rozpouštění kovů. Tím se vysvětluje absence jednoduchých kritérií biologické snášenlivosti používaných kovových materiálů.

Metody zkoušení biokompatibility a hodnocení dosažených výsledků obsahuje doporučení ISO 7405. Pro dentální slitiny se z nich nejčastěji používá zjišťování cytotoxicity a tkáňové snášenlivosti. Cytotoxicitu u kobaltových dentálních slitin na buněčném kmenu L- 929 je zjišťovali Klappert et al. Podle jejich zjištění byla kontaminace buněčného prostředí vyvolána přímým stykem buněk se zkušebními vzorky při teplotě 37 °C po 7 dnů. Byla zjištěna redukce počtu buněk v pásmu širším než 11 mm od okraje vzorku a byly vyhodnoceny jako silně toxické. Například slitina obsahující nikl – 76Ni-13Cr-3Mo se projevila jako netoxická [25].

V rozporu se zjištěním Klapperta et al. jsou certifikáty slitin Wirobond C a Wironium plus firmy Dr. Henning + Co. Cytotoxicita obou těchto kobaltových slitin byla testována taktéž na buněčném kmenu L-929. Výsledkem testů bylo prohlášení, že zkoušené slitiny nemají cytotoxický potenciál. Obě slitiny nedráždí pokožku a nevyvolávají alergie. Certifikát ale nevyhodnotil výsledky ověřovacích zkoušek podle ISO, která doporučuje čtyřstupňové hodnocení cytotoxicity materiálů 1 - netoxický, 2 - slabě toxický, 3 - toxický, 4 - silně toxický.

Tkáňovou snášenlivost dvou kobaltových slitin zjišťovali Eisenring et al. [26]. Jejich chemické složení však nevyhovuje požadavkům ISO. V obou je molybden nahrazen wolframem. Jedna slitina byla neobvykle legována Ru a Ga, druhá obsahovala pouze 19 % chromu.

Podle dosažených poznatků může být tkáňová snášenlivost obou slitin považována za uspokojivou a srovnatelnou s úspornými zlatými slitinami. Naproti tomu při klinickém použití Ni-Cr-Mo a Ni-Cr-Fe slitin nemohou být vyloučeny nežádoucí reakce s tkáněmi.

Většina autorů příspěvků, věnovaných biokompatibilitě kobaltchromových optimálně legovaných dentálních slitin dospěla k názoru, že jejich použití v zubní protetice neohrožuje zdraví ošetřených pacientů. Denní dávka kationtů uvolněných z povrchu náhrad je jenom malým zlomkem celkové dávky z potravin, vzduchu a nápojů [27].

3.4 Koroze kobaltových slitin

Kobalt jako neušlechtilý kov má záporný potenciál vůči vodíkové elektrodě, a to -0,29 V. Záporná hodnota je projevem nestability kovu ve vodných roztocích, tj. i ve slině. Korozní chování kobaltu je ovlivněno pH roztoku a elektrickým potenciálem vloženým na kov. Stejně tak je tomu i u niklových dentálních slitin. Příkladem korozního chování kobaltové slitiny je fakt, že úbytek hmotnosti například kobaltu ve slitině Co-Cr-Mo je $1,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ po dvou dnech a po deseti dnech je úbytek hmotnosti $2,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Legování chromem má také pozitivní přínos vzhledem ke korozivzdornosti. Pro účinné potlačení koroze je nutné, aby chrom převyšoval 25 hm. % [4, 28].

3.5 Technologie a zařízení pro výrobu kobaltové slitiny

3.5.1 Laserové sintrování

Technologie laserového sintrování pracuje na principu lokálního tavení metalického prášku silným laserovým paprskem. Původně se tato technologie používala hlavně pro vytváření kovových prototypů nejrůznějších výrobků, nyní se objevuje také v celé řadě dalších oborů, přičemž jednou z nejperspektivnějších oblastí je právě výroba přesných Co-Cr konstrukcí zubních náhrad [29].

3.5.2 Metoda DMLS

Direct Metal Laser Sintering je revoluční metoda Rapid Prototyping založená na postupném tavení velmi jemných vrstev kovového prášku pomocí laserového paprsku. Tato technologie umožňuje rychle vyrobit plně funkční kovové díly přímo z 3D CAD dat a odpadají tak investice do výrobních nástrojů a technologií, což v důsledku přinese především značnou úsporu nákladů a času. Metoda DMLS byla vyvinuta v roce 1995 německou firmou Electro Optical Systems (EOS) ve spolupráci s Rapid Product Innovations (RPI). Svého času to byla první komerční metoda RP, která zajišťovala výrobu kovových dílů v jediném procesu. DMLS nyní umožňuje výrobu několika tvarově odlišných součástí zároveň a také nabízí široké spektrum vlastností - od řízené porozity pro odvzdušnění či filtraci, až po plně homogenní struktury, které mohou dosáhnout vyšší pevnosti než odlitky a výkovky [30,31,32].

Vstupní data pro výrobu součástí

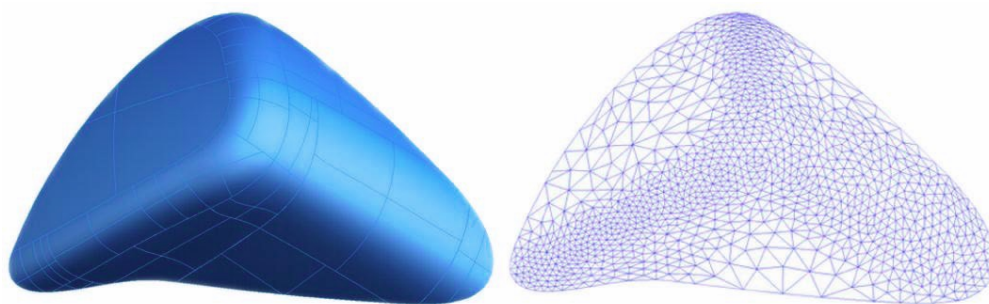
Pokud chceme vyrobit reálný produkt pomocí metody DMLS, potřebujeme nejdříve 3D model s úplnou geometrií. Jsou zde tři možnosti, jak tento počítačový model získat. První možnost je použití některých dostupných CAD systémů a potřebnou součást si vytvořit vlastními silami, nebo využít služeb některé z projekčních kanceláří. Další varianta je aplikace reverzního inženýrství (RE). Jedná se o proces, kdy už máme reálnou součástku a je potřeba ji převést do digitální podoby, abychom mohli vyrobit kopii nebo případně upravenou modifikaci daného dílu. Třetí varianta získání prostorového modelu součásti jsou výstupy měření z diagnostických přístrojů, které se používají především právě v medicíně.

Datový formát stl

Jedním z hlavních formátů dat pro systémy RP a metodu DMLS je formát *.stl. Tento formát uvedla poprvé firma 3D Systems pro své první SLA systémy. Od této doby se stal formát *.stl standardním formátem pro systémy RP. Jako jeden z hlavních důvodů vzniku tohoto formátu byl různorodý matematický základ 3D geometrie v CAD systémech. Různorodost matematické definice povrchové geometrie (Nurbs, Bezier, Coons atd.) kladla

od počátku nároky na přenos 3D dat mezi CAD systémy. Z tohoto důvodu byl vytvořen formát *.stl, který měl umožnit dostatečně přesně a jednoduše převést libovolný CAD model na náhradní geometrii, která může být rychle a bez problémů načtena do systémů RP.4

Při transformaci CAD dat do formátu *.stl dochází k náhradě geometrického tvaru souborem trojúhelníkových rovinných plošek. V závislosti na požadované přesnosti a tvaru CAD modelu, je geometrie nahrazena nezbytným počtem rovinných trojúhelníkových plošek uzavírajících objem. Tento polygonální objemový model je následně podroben řezům, pro které se používá formát *.sli zavedený německou firmou EOS. Datový formát *.stl je složen z velmi jednoduché datové struktury - každý trojúhelník je definován směrovým kosinem jeho normály a třemi souřadnicemi jeho vrcholů - a používá se v ASCII nebo binární podobě[33].

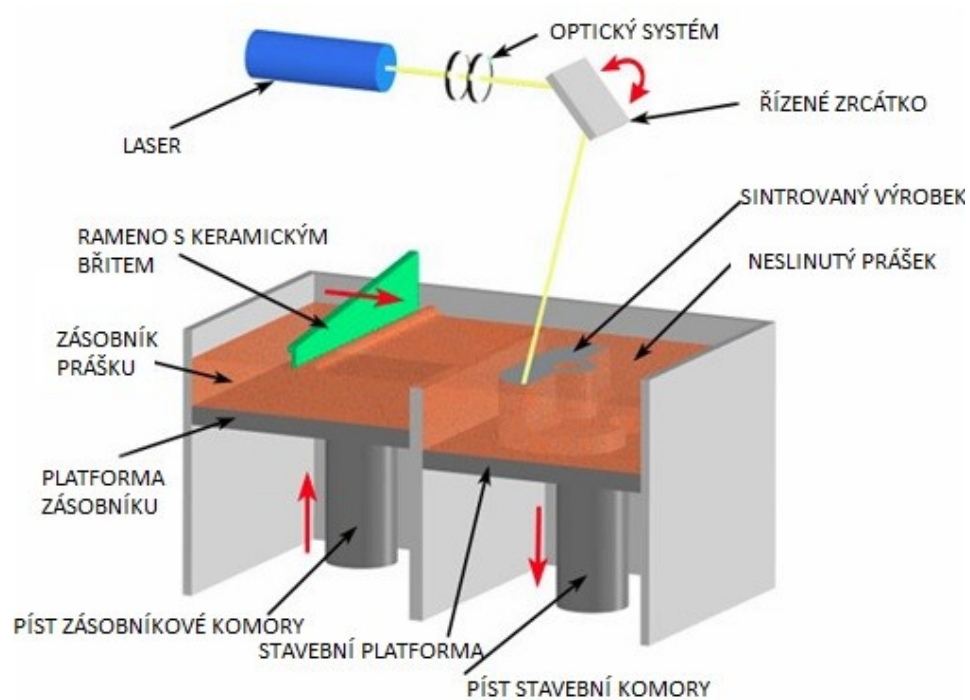


Obr. 6 Konverze ploch na trojúhelníkovou síť [32]

Preprocessing

Do procesního softwaru EOSTATE Magics jsou nejdříve vložena 3D CAD data vyráběného dílu. Tyto data jsou do pracovní stanice nahrávána ve formátu *.stl, přičemž je možnost vkládat i další formáty za použití přídatných modulů pro jejich zpracování. Nezbytné je i provedení kontroly získaného nebo vytvořeného datového souboru, a to z důvodu uzavření objemu součásti pomocí sítě rovinných trojúhelníkových plošek. Poté operátor zařízení navrhne optimální výrobní pozici dílu a zvolí vhodnou tloušťku spékaných vrstev. Správná volba tloušťky vrstev (0,020 mm nebo 0,040 mm) je důležitá zejména s ohledem na přesnost a rychlost výroby. Platí, že tenčí vrstva znamená vyšší přesnost, ale prodlužuje výrobní čas. Nakonec software, podle druhu zvoleného materiálu, přiřadí správné technologické parametry stavby a „rozřeže“ 3D data na jednotlivé vrstvy. Tato data jsou posléze odeslána do DMLS zařízení EOSINT M270. Dále je do pracovní komory zařízení upnuta ocelová platforma, na které jsou vyráběné díly stavěny [30,33].

Jsou-li veškerá potřebná data nastavena, může začít vlastní proces výroby dílu. Dávkovací zařízení nastaví množství prášku pro jednu vrstvu a rameno s keramickým břitkem a poté rozprostírá na povrch ocelové platformy rovnoměrnou vrstvu prášku dle stanovené tloušťky. Řídicí program stroje ovládá proměnné zaostření paprsku laseru a také jeho trajektorii v oblasti geometrie součásti - souřadnice X a Y. Osa Z je řízena posunem platformy o 20 μm při každé změně vrstvy, což umožní dodržení tvarových tolerancí v rozmezí $\pm 0,1$ mm. V místě dopadu laserového paprsku (výkon 200 - 400 W) je kovový prášek lokálně roztaven - dochází k jeho „protavení“ na podkladovou vrstvu a následnému tuhnutí do pevného stavu. Během stavby dílu je nezbytná fixace správné polohy dílu pomocí podpůrné struktury, která je ukotvena k základní ocelové platformě a je stavěna zároveň s výrobkem. Ocelová platforma má za úkol zároveň odvádět teplo vznikající při spékání, tudíž roztavený kov tuhne velmi rychle. Pro používané materiály je pracovní komora stroje vyplněna dusíkem, důvodem je ochrana vyráběných dílů před oxidací. Nevyužívá se plněný dusík, neboť integrovaný generátor je zásobován tlakovým vzduchem, ze kterého pouze odděluje molekuly dusíku. V případě aplikace titanu jako stavebního materiálu se pro vytvoření ochranné atmosféry používá argon.[30, 31]



Obr. 7 Princip metody DMLS [33]

Postprocessing

Po ukončení výrobního procesu je platforma s výrobky vyjmuta z pracovního prostoru zařízení a díly jsou odděleny od platformy. Nespotřebovaný prášek se přemísťuje odsáním do zásobníku a z 98% je znovu použit pro další výrobu. Dokončovací operace jsou nezbytnou součástí výrobního procesu. Prvně je potřeba odstranit podpůrné struktury z povrchu výrobku a poté lze povrch dále tryskat, brousit, leštit či obrábět stejným způsobem, jako klasický kovový materiál [31].

Výhody: [34]

- Redukce nákladů a výrobních časů.
- Stavební čas závisí spíše na objemu dílu než na složitosti geometrie.
- Vysoká pevnost a houževnatost vyrobených dílů.
- Plně automatický provoz zařízení.
- Možnost výroby plně funkčních součástí a ne pouze prototypů.
- Vysoká geometrická flexibilita (složitě plochy, zakřivené chladicí kanály).
- Výroba dílu přímo z 3D CAD dat od zákazníka.
- Nízká materiálová spotřeba (neroztavený prášek může být znovu použit).
- Kompatibilita s dalšími procesy (díly lze frézovat, vrtat, brousit, svařovat).

Nevýhody:

- Vyšší pořizovací náklady na výrobní zařízení.
- Zařízení je prostorově a energeticky náročné.
- Nutnost dokončovacích operací.
- Velikost dílu je částečně limitována výrobním zařízením.

Konkurenční metody pro výrobu součástí

DMLS není jediná z metod RP, která je schopná vytvářet kovové součásti. V celkovém součtu je jich poměrně hodně a každá metoda má své přednosti i úskalí. Většinou jsou zaměřeny na specifickou oblast použití nebo jsou omezovány druhem zpracovaného materiálu.

Příklady těchto metod jsou:

- Laser Engineered Net Shaping (LENS).
- Direct Metal Deposition (DMD).
- ElectronBeamMelting (EBM).
- Selective Laser Melting (SLM).
- Laser Cusing (LC).
- ProMetal 3D Printing

3.5.3 Výrobní zařízení EOSINT M270

Zařízení EOSINT M270 je prvním zařízením svého druhu v České republice. Na trh bylo uvedeno v roce 2004 jako nástupce staršího modelu EOSINT M250. Toto zařízení vyrábí německá firma EOS, která vynalezla metodu DMLS. Zařízení EOSINT M270 umožňuje z 3D dat rychle vyrobit plně funkční kovové díly, jakkoliv tvarově složité a zároveň nabízí širokou škálu vlastností od řízené porozity pro odvzdušnění či filtraci, až po plně homogenní struktury, které mohou dosáhnout vyšší pevnosti než odlitky a výkovky.



Obr. 8 Zařízení EOSINT M270 [31]

Pracovní postup výrobního zařízení EOSINT M270

Příprava zařízení:

- Nahrání vstupních dat do řídicího systému zařízení.
- Vizuální kontrola pracovního prostoru.
- Dokonalé vyčištění prostoru komory od předchozí stavby.
- Kontrola a vyčištění optiky laseru.
- Vizuální kontrola nanášecího ramene s keramickým břitem.
- Volba výrobního materiálu a jeho naplnění do zásobníku.

Kontrola platformy:

- Nutné přebroušení platformy po předchozím tisku.
- Vizuální kontrola stavu platformy a její odmaštění.
- Upnutí platformy do výrobního zařízení.
- Stanovení nové horizontální roviny z důvodu přebroušení.

Průběh tisku:

- Spuštění tiskové úlohy přes ovládací panel.
- Vhánění inertního plynu do pracovní komory.
- Nanesení první vrstvy prášku na platformu pomocí ramene.
- Stavba podpor a následná stavba dílu - vše ze stejného materiálu.
- Neustálé nanášení prášku a tavení laserem, dokud není proces ukončen.
- Zařízení pracuje v plně automatickém režimu.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

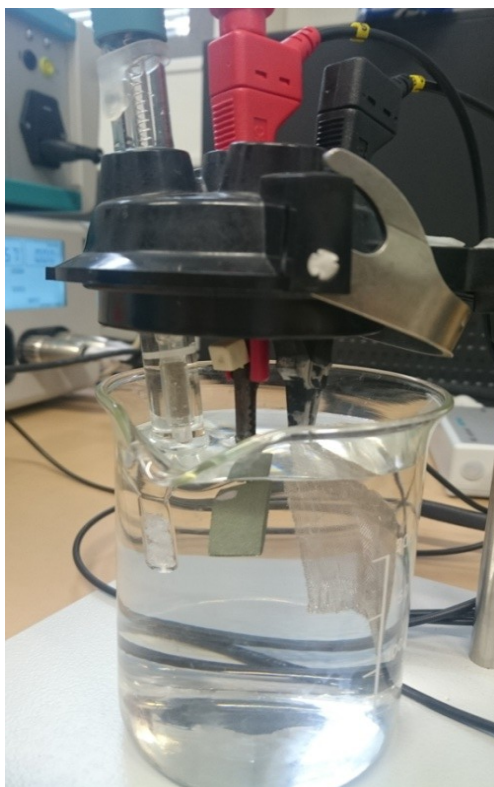
Experimentální část diplomové práce je věnována přípravě vzorků určených pro vyhodnocení mikrostrukturních charakteristik slitiny Co-Cr-Mo-W. A vyhodnocení mikrotvrdomosti. Zahrnuje i elektrochemické chování slitiny v souvislosti s technologií přípravy slitiny Co-Cr-Mo-W. Dále pak zkoumá velikost a četnost částic prášku dodávané firmou EOS k výrobě dentálních implantátů ve firmě Sinto. Vlastnosti dodávaného prášku budou srovnány s prášky konkurenčních firem. Hlavním cílem experimentální části je najít optimální řešení pro výrobu dentální slitiny Co-Cr-Mo technologií laserového sintrování. Podstatnou roli v hledání optimálního řešení pro výrobu hrají vlastnosti použitého prášku pro laserové sintrování a tepelné zpracování produktu po laserovém sintrování.

4.1 Elektrochemické chování slitiny Co-Cr-Mo-W

Pomocí potenciostatu, který poskytla firma Metrohm, s.r.o. byly provedeny korozní zkoušky vzorků Co-Cr-Mo-W slitiny. Byly použity tři vzorky této slitiny. Před samotným měřením bylo nutné vypočítat hodnotu povrchu použitých vzorků. Hodnota plochy povrchu byla $4,5 \text{ cm}^2$ u všech vzorků. Software potřebuje pracovat i s hustotou vzorků. Hustota slitiny Co-Cr-Mo-W je $8,5 \text{ g/cm}^3$. Poslední potřebná hodnota pro měření je molární hmotnost slitiny, která v tomto případě byla $57,14 \text{ g/mol}$. Tyto hodnoty zpracovává software Nova 1.7 dodaný firmou Metrohm, s.r.o.

4.1.1 Příprava měřícího zařízení

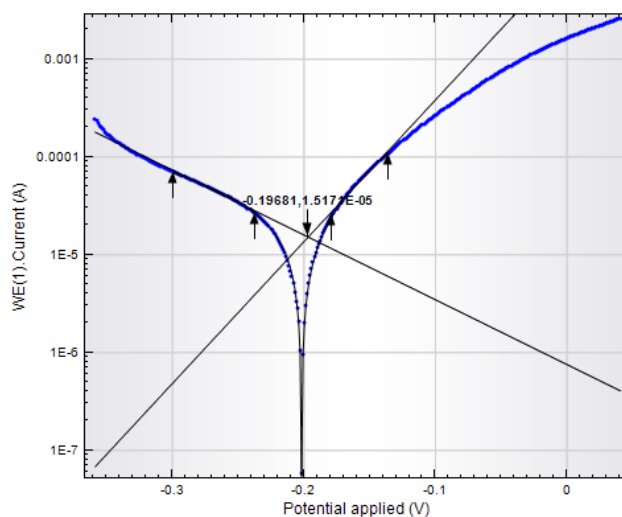
Do kádinky se připraví elektrolyt v podobě fyziologického roztoku. V tomto případě se jednalo o 0,9 % roztok chloridu sodného. Poté již bylo možné sestavit soustavu elektrod a pomocí stojanu připevnit vzorky. Systém zapojení je zobrazen na obr. 9. Byly použity tři elektrody. Referenční (RE – zelená), pracovní (CE- černá) a měřící (WE – červená).



Obr. 9 Systém zapojení elektrod

4.1.2 Výsledky měření

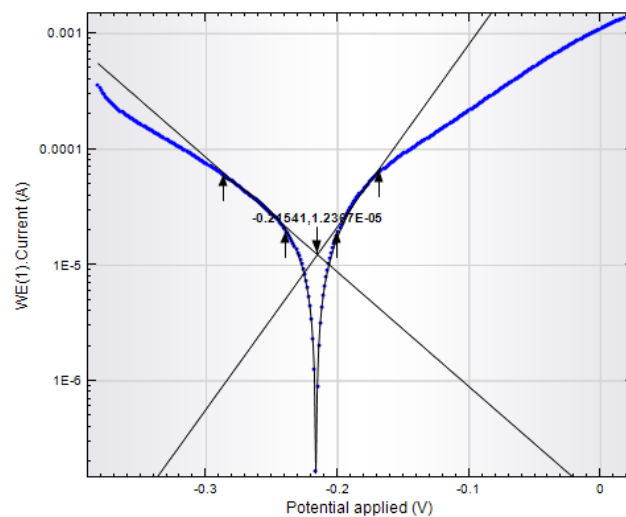
Výpočetní program vyhodnocoval korozi přibližně 6-8 minut. Výsledkem měření je grafická závislost aplikovaného potenciálu na elektrickém proudu.



Obr. 10 Polarizační křivka vzorku č. 1 v roztoku NaCl

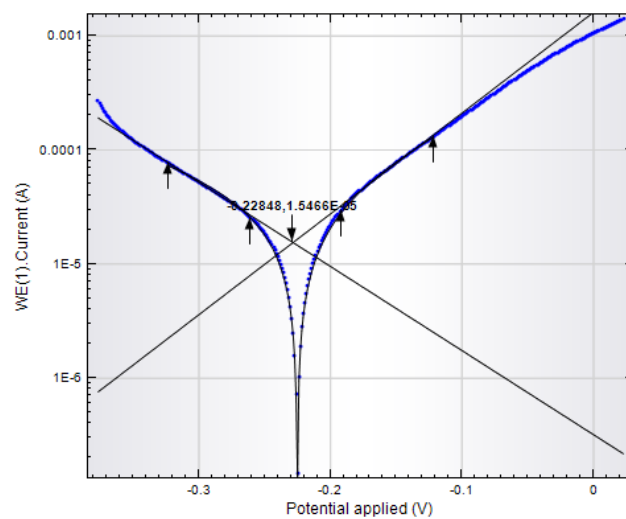
Pro úplné dokončení výpočtu korozní rychlosti bylo potřebné do grafického výstupu vyznačit pomocí čtyř bodů lineární oblasti křivek. Tyto body jsou vyznačeny pomocí šipek. Jedná se o výslednou hodnotu vzorku č. 1 v roztoku NaCl.

Tento výpočetní výstup určil, že korozní rychlost byla stanovena na hodnotu 0,12746 mm/rok. Rychlost je vypočtena na základě úbytku hmotnosti vzorku Co-Cr-Mo-W.



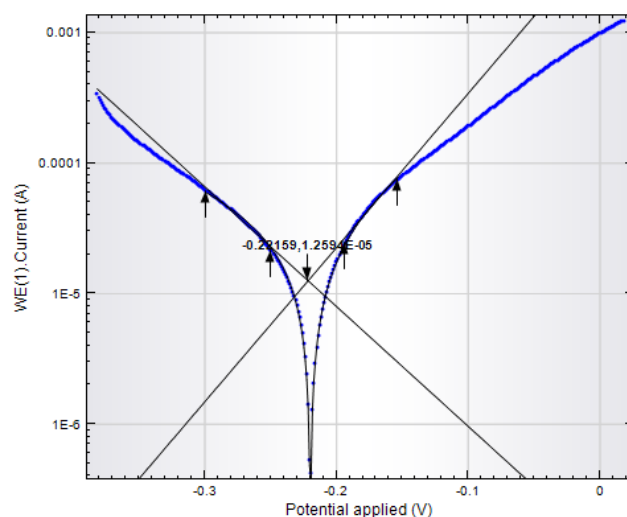
Obr. 11 Polarizační křivka vzorku č. 1 v plasmě

Zobrazené vyhodnocení na obr. se týká použití plasmu na vzorku č. 1. V tomto případě byla korozní rychlost stanovena na 0,14536 mm/rok.



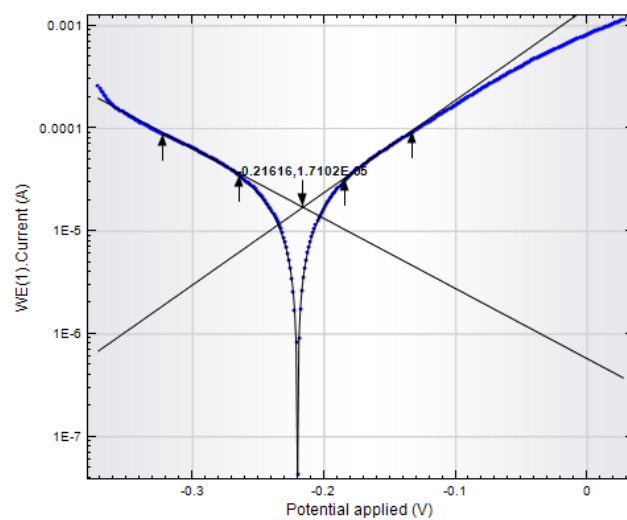
Obr. 12 Polarizační křivka vzorku č. 2 v roztoku NaCl

Pro vzorek č. 2 byla stanovena korozní rychlost na hodnotu 0,14914 mm/rok v roztoku NaCl.



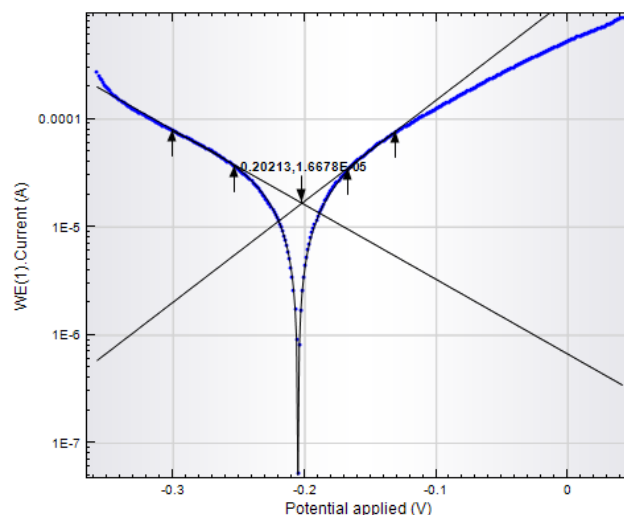
Obr. 13 Polarizační křivka vzorku č. 2 v plasmě

Pro vzorek č. 2 byla stanovena hodnota korozní rychlosti na 0,13482 mm/rok v plasmě.



Obr. 14 Polarizační křivka vzorku č. 3 v roztoku NaCl

Pro vzorek č. 3 byla stanovena hodnota korozní rychlosti na hodnotu 0,16977 mm/rok v roztoku NaCl.



Obr. 15 Polarizační křivka vzorku č. 3 v plasmě

Pro vzorek č. 3 byla stanovena hodnota korozní rychlosti na hodnotu 0,16301 mm/rok v plasmě.

4.1.3 Vyhodnocení měření korozní rychlosti slitiny Co-Cr-Mo-W

Měření korozní rychlosti bylo provedeno na třech vzorcích dentální slitiny Co-Cr-Mo-W, a to v roztoku NaCl a následně v plasmě. Z naměřených hodnot nelze s jistotou stanovit, zda rychlost koroze probíhá rychleji v plasmě, nebo roztoku NaCl. Můžeme říct, že korozní rychlost byla u všech tří vzorků podobná. U vzorku č. 1 byla hodnota korozní rychlosti nejnižší, a to 0,12746 mm/rok v roztoku NaCl. Zatímco u vzorku č. 3. byla hodnota korozní rychlosti nejvyšší 0,16977 mm/rok v roztoku NaCl.

4.2 Hodnocení velikosti a četnosti Co-Cr-Mo-W prášků

Pro vyhodnocování velikosti a četnosti Co-Cr-Mo-W prášků byly použity 4 vzorky. První dva prášky byly dodané z firmy EOS. Tyto prášky jsou v současnosti využívány firmou Sinteo pro výrobu zubních implantátů. Vzorek č. 1 byl odebrán po laserové depozici, vzorek 2 byl čestvý (neexponovaný). Pro porovnání byly použity další dva prášky dalších dvou firem. Prášek č. 3 byl od německé firmy Scheftwer, prášek č. 4 – Keramit od italské firmy Nobil Metal.

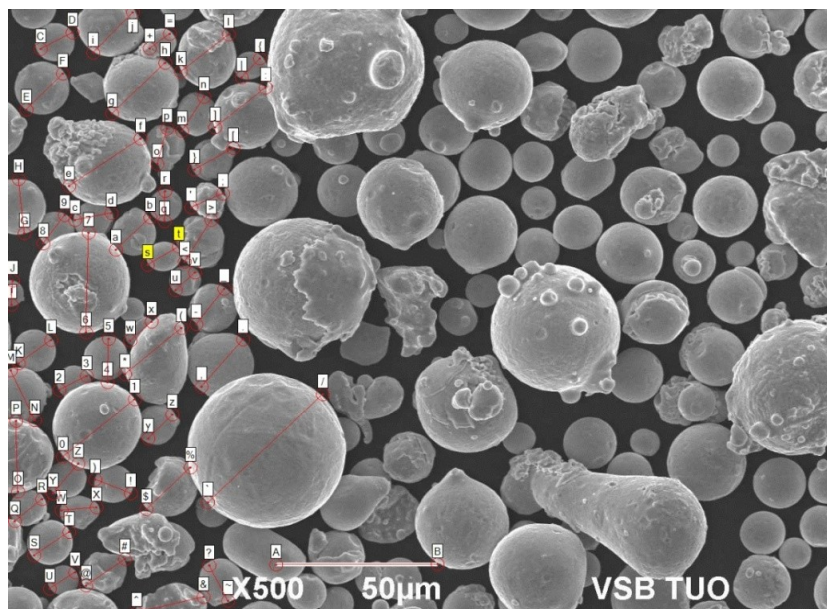
Pro vyhodnocování bylo využito tří rozdílných metod vyhodnocení velikosti a četnosti Co-Cr-Mo-W prášků. Nejprve byly pořízeny fotografie z řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) JEOL JSM-6490LV. Tyto snímky byly následně nahrány do počítače, který disponuje softwarem Mishell, kde je možnost manuálně zjišťovat rozměry částic. Jako další způsob vyhodnocení distribuce velikosti částic byla zvolena metoda laserové difrakce s využitím přístroje Mastersizer 3000 (výrobce Malvern). Třetím způsobem vyhodnocení velikosti částic bylo využití 3D barevného optického mikroskopu MicroptikLabRobot Top-Eye P4/P5. Snímky z mikroskopu byly následně vyhodnoceny pomocí software Mishell.

4.2.1 Hodnocení velikosti částic pomocí SEM a software Mishell

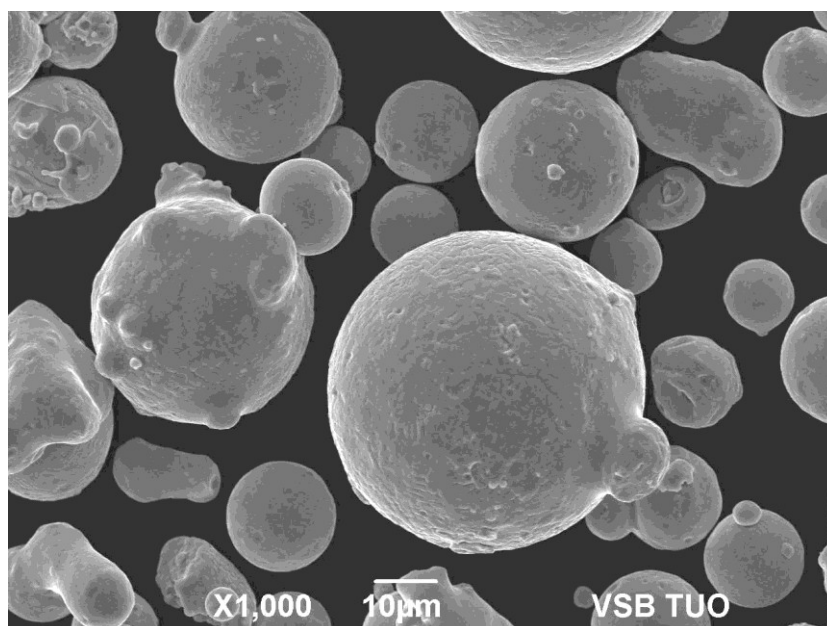
Pořízené snímky pochází z řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) JEOL JSM-6490LV. Následně byly snímky vloženy do vyhodnocovacího programu Mishell. Každý vložený snímek musí obsahovat velikosti přiblížení a měřítko, pomocí kterého kalibrujeme měření.

Prášek č. 1 firmy EOS

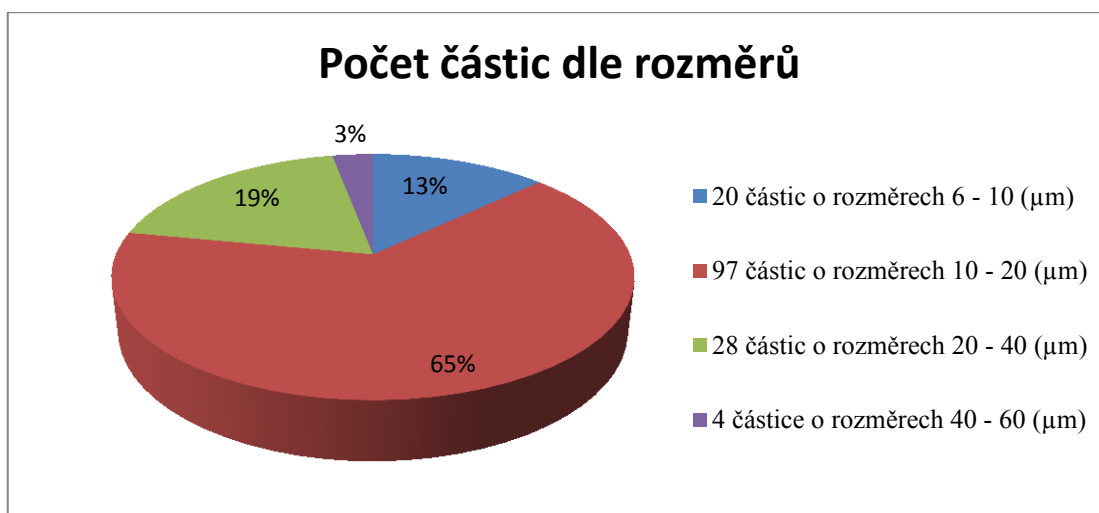
První ze čtyř hodnocených prášků je prášek firmy EOS, který byl dodaný firmou Sinto jako použitý materiál po laserové depozici. Velikost, tvar a četnost částic je na obr. 16 a 17. Počet částic a statistické vyhodnocení dle rozměrů vyobrazuje graf 1, kde částice byly rozděleny do tří skupin podle velikosti.



Obr. 16 Snímek SEM analýzy prášku č. 1 - ukázka vyhodnocení velikosti částic



Obr. 17 Snímek SEM analýzy prášku č. 1 – zvětšení 1000x



Graf 1 Četnost částic prášku č. 1

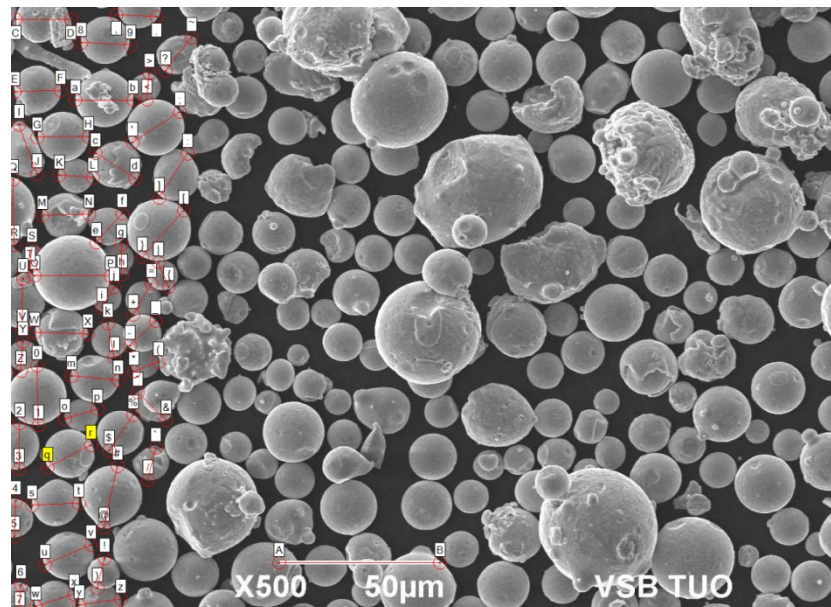
Z grafu je patrné, že nejpočetnější zastoupení částic je v rozmezí 10 – 20 μm. Částice o rozměrech menších než 6 μm se u tohoto prášku nevyskytovaly vůbec. Celkem bylo analyzováno 149 částic prášku.

Tab. 4 Chemické složení prášku č. 1 naměřené pomocí EDX (červené hodnoty – průměr ze tří měření) – hm. %

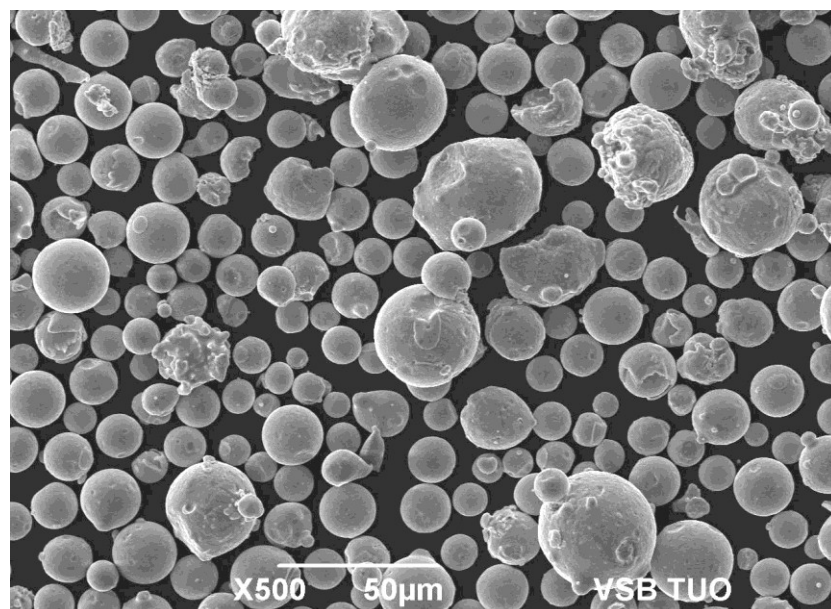
Al	Si	Cr	Co	Mo	W
0,55	1,09	25,86	61,43	5,28	5,79
0,56	1,08	26,14	61,04	5,26	5,91
0,51	1,07	25,66	61,15	5,83	5,78
0,54	1,08	25,89	61,21	5,46	5,83

Prášek č. 2 firmy EOS – dodaný materiál

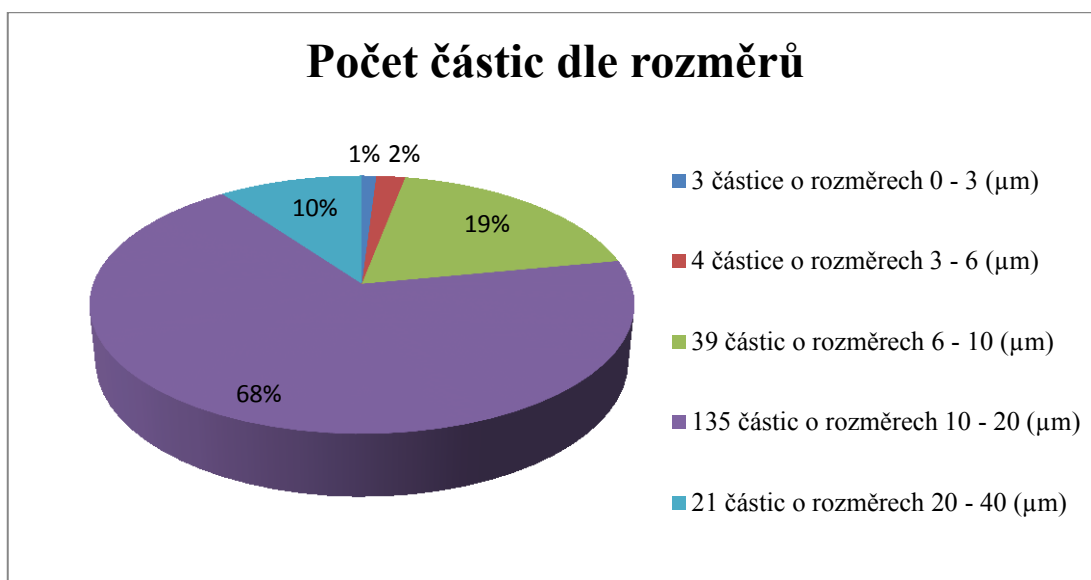
Prášek č. 2 firmy EOS je stejně jako prášek č. 1 dodaný firmou Sinteo.



Obr. 18 Snímek SEM analýzy prášku č. 2 - ukázka vyhodnocení velikosti částic



Obr. 19 Snímek SEM analýzy prášku č. 2



Graf 2. - Četnost částic prášku č. 2

V prášku č. 2 firmy EOS se oproti prášku č. 1 vyskytovaly i částice o rozměrech 3 – 6 μm. Dokonce zde byly nalezeny 3 částice o rozměrech menších, než 3 μm. Celkově je zastoupení částic menších, než 6 μm pouze 3 %. Největší zastoupení nacházíme opět u částic o rozměrech 10 – 20 μm.

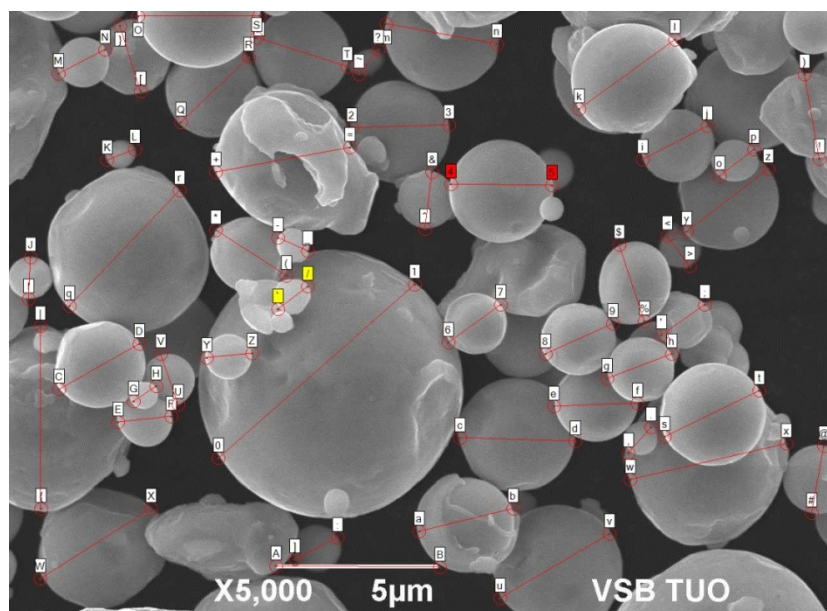
Tab. 5 Chemické složení prášku č. 2 naměřené pomocí EDX (červené hodnoty – průměr ze tří měření) – hm. %

Al	Si	Cr	Co	Mo	W
0,55	1,09	25,86	61,43	5,28	5,79
0,56	1,08	26,14	61,04	5,26	5,91
0,51	1,07	25,66	61,15	5,83	5,78
0,54	1,08	25,89	61,21	5,46	5,83

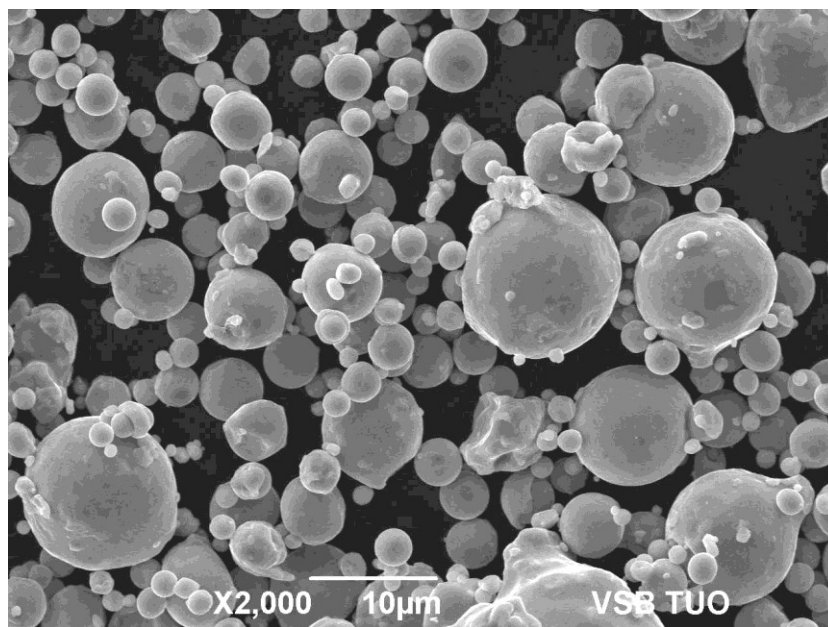
Z tabulek 4 a 5 je patrné, že oba prášky mají identické chemické složení.

Prášek č. 3 firmy Scheftwer

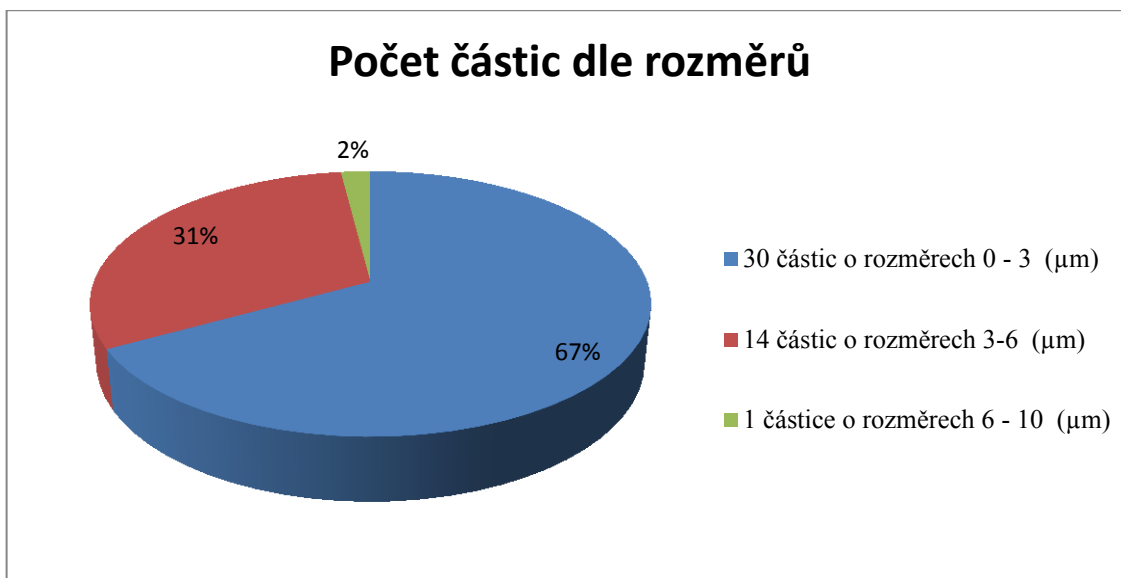
Jedná se o typ kobaltového prášku Starbond německého výrobce Scheftwer. Budeme sledovat, zda se velikost částic bude významně lišit od předchozích dvou prášků.



Obr. 20 Snímek SEM analýzy prášku č. 3 – ukázka vyhodnocení velikosti částic



Obr. 21 Snímek SEM analýzy prášku č. 3 – zvětšení 2000x



Graf 3 Distribuce částic dle jejich velikosti – prášek č. 3

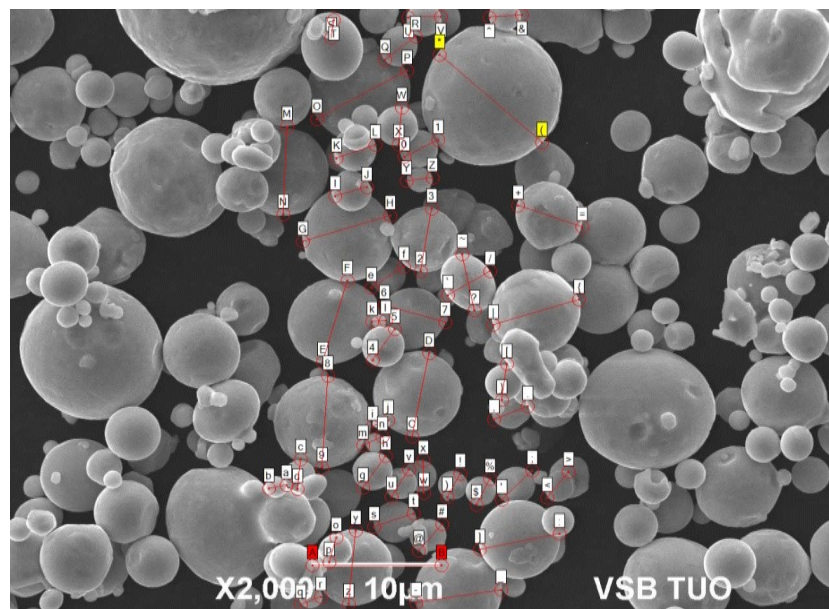
Prášek č. 3 německé značky Scheftwer má oproti prášku firmy EOS naprosto odlišné velikosti částic. Částice o velikosti v rozmezí 6 – 10 μm se vyskytovaly zřídka. Částice nad 10 μm zde nebyly pozorovány vůbec. U tohoto typu prášku je četnosti částic zastoupena nejvíce v hodnotách do 3 μm. Tato velikost částic se u prášků firmy EOS, které používá firma Sinto v současnosti prakticky nevyskytovala. Velký rozdíl velikosti částic bude diskutován po vyhodnocení prášku č. 4. Je potřeba zjistit vliv velikosti částic na celkové zpracování Co-Cr-Mo-W slitiny.

Tab. 6 Chemické složení prášku č. 3 naměřené pomocí EDX (červené hodnoty – průměr ze tří měření) – hm. %

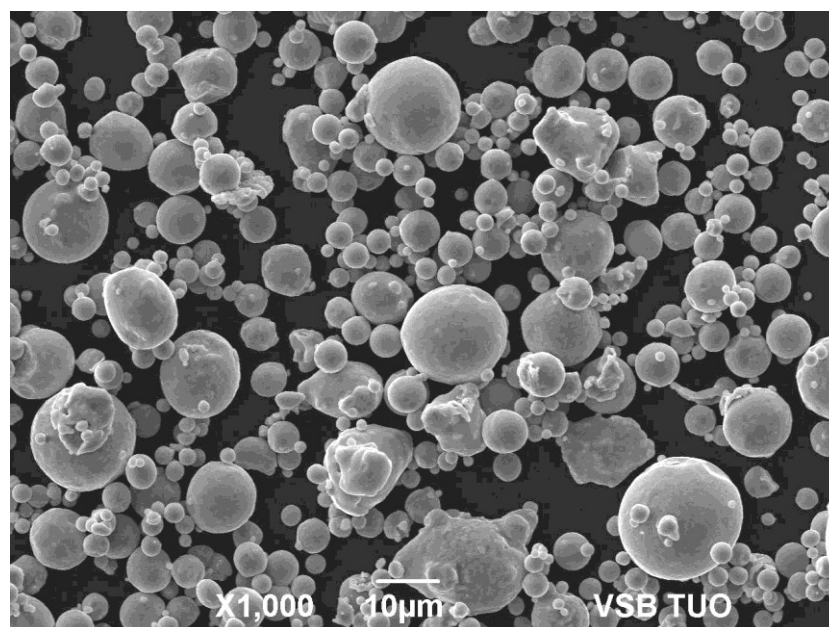
Al	Si	Cr	Co	Mo	W
0,78	0,59	26,28	60,10	3,39	8,86
0,65	0,61	26,73	60,68	2,91	8,42
0,88	0,54	26,57	61,01	2,90	8,10
0,77	0,58	26,34	60,56	3,06	8,46

Prášek č. 4 firmy Nobil Metal

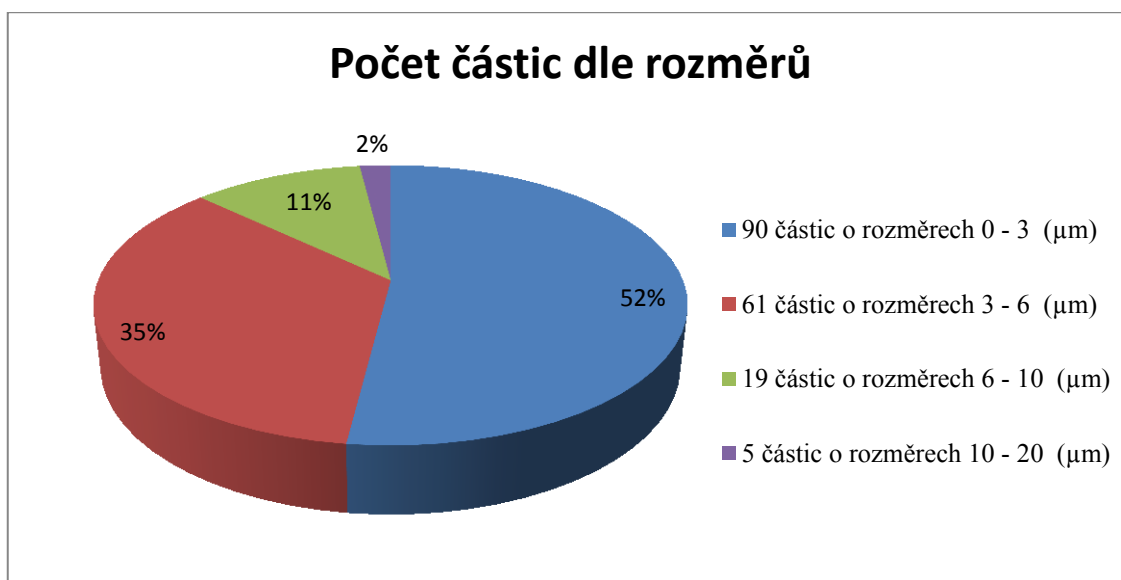
Prášek č. 4 firmy Nobil Metal pochází z Itálie. Jedná se o prášek typu Keramit. Výrobce dodal složení prášku, přičemž obsah wolframu převyšuje obsah molybdenu. Složení prášku je 63 % kobaltu, 24% chromu, 8 % wolframu a 3 % molybdenu. Křemík je v tomto typu prášku zastoupen 1 %.



Obr. 22 Snímek SEM analýzy prášku č. – 4 ukázka vyhodnocení velikosti částic



Obr. 23 Snímek SEM analýzy prášku č. 4



Graf 4 Četnost částic prášku č. 4

Prášek č. 4 obsahuje největší zastoupení částic v rozmezí 0 – 3 μm. Oproti prášku německé firmy Scheftwer v něm však byly nalezeny i částice o velikosti okolo 20 μm. Avšak z celkového počtu částic na snímku ze SEM tvořil pouze 2 %, což považujeme v tomto případě za zanedbatelnou hodnotu.

Tab. 7 Chemické složení prášku č. 4 naměřené pomocí EDX (červené hodnoty – průměr ze tří měření) – hm. %

Al	Si	Cr	Co	Mo	W
0,45	0,52	24,57	63,05	1,97	7,44
0,48	0,63	24,79	62,86	2,27	6,98
0,39	0,43	24,16	62,93	2,41	7,67
0,44	0,53	24,50	62,94	2,21	7,36

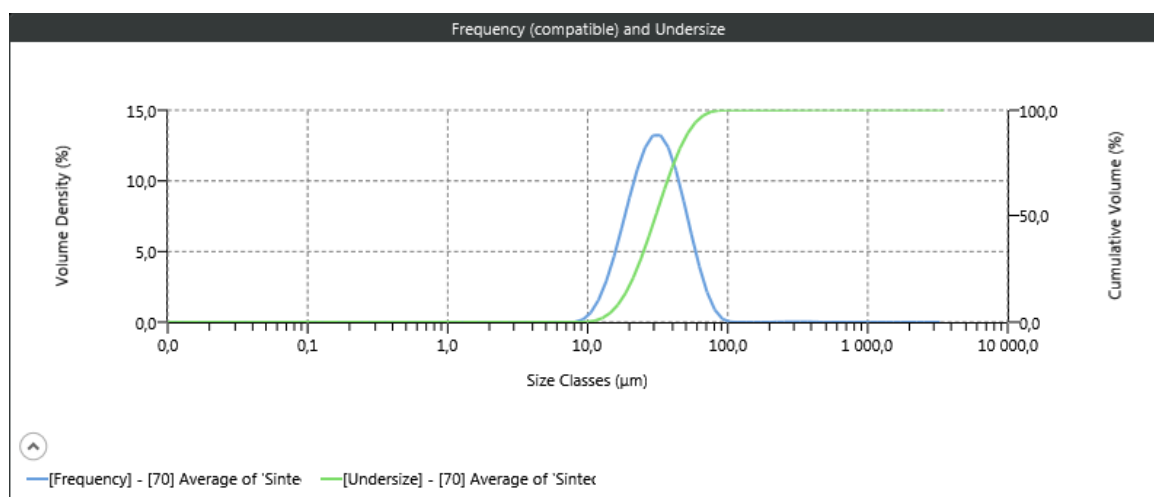
4.2.2 Hodnocení distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce

Distribuce velikosti částic Vašich vzorků byla stanovena metodou laserové difrakce s využitím přístroje Mastersizer 3000 (výrobce Malvern). Daný přístroj umožňuje stanovení velikosti částic v rozmezí 0,1 - 3500 μm suchou cestou a 0,01 - 2100 μm mokrou cestou. Distribuce velikosti částic práškového materiálu se vypočítá z detekovaných dat rozptylu s použitím příslušné teorie chování světla (teorie Mie). Před aplikací laserové difrakce byly prášky podrobeny dělení pomocí ultrazvuku po dobu 60 minut při podmínkách míchání 3000 RPM. Tento postup byl použit jednotlivě u všech čtyř vzorků.

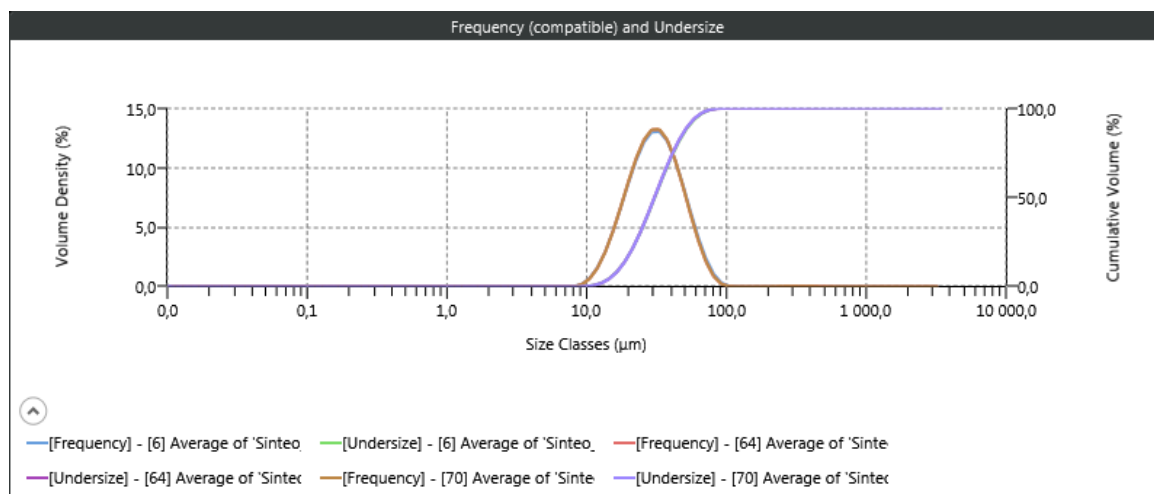
Prášek č. 1 firmy EOS

Podmínky analýz: RI (Co)= 1.74, UZ = 60 min, 60 %, míchání = 3000 RPM

Průměr z 5 měření



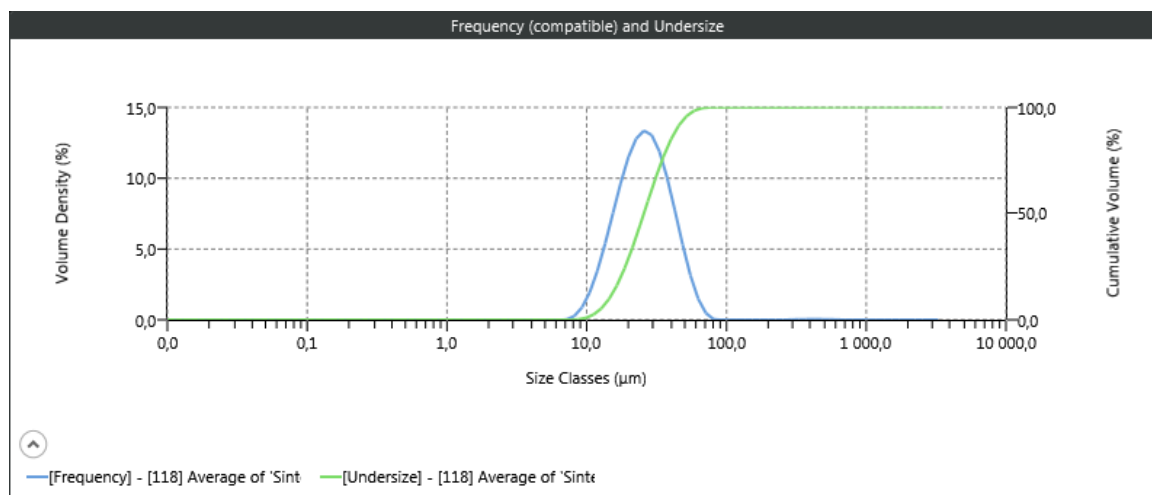
Průměr z 15 měření tj. 1 křivka představuje průměr z 5 měření



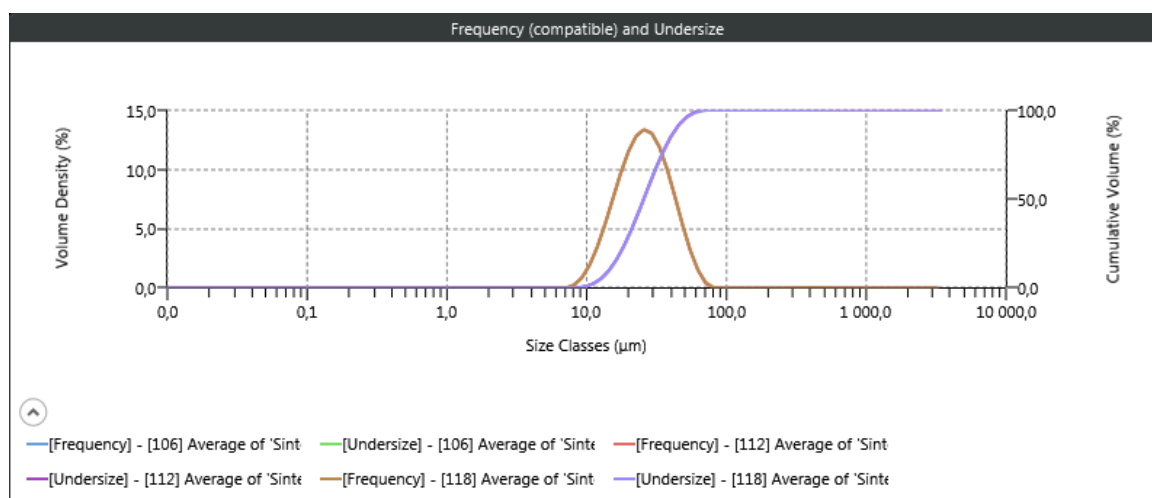
Prášek č. 2 firmy EOS

Podmínky analýz: RI (Co)= 1.74, UZ = 60 min, 60 %, míchání = 3000 RPM

Průměr z 5 měření



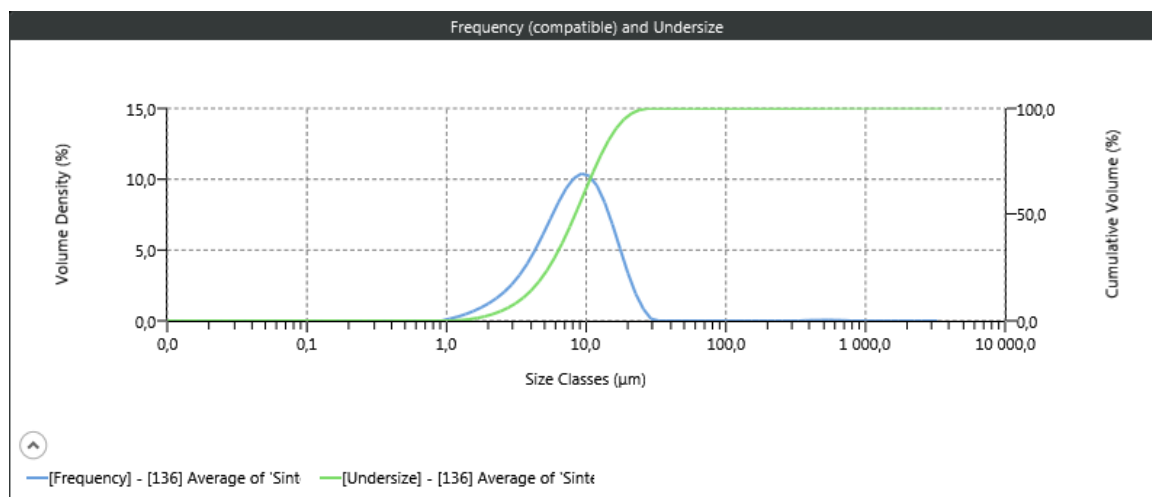
Průměr z 15 měření tj. 1 křivka představuje průměr z 5 měření



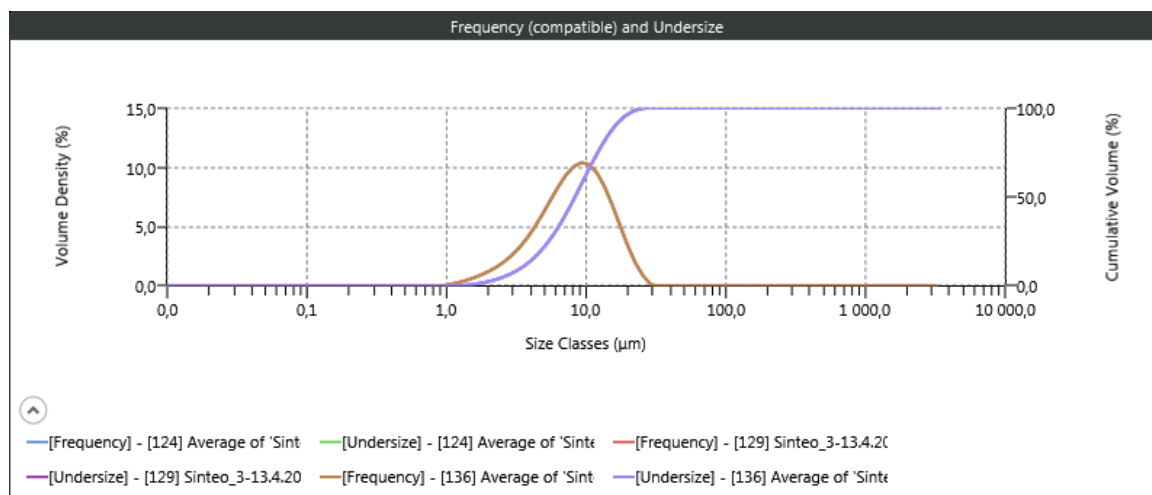
Prášek č. 3 firmy Scheftwer

Podmínky analýz: RI (Co)= 1.74, UZ = 15 min, 60 %, míchání = 3000 RPM

Průměr z 5 měření



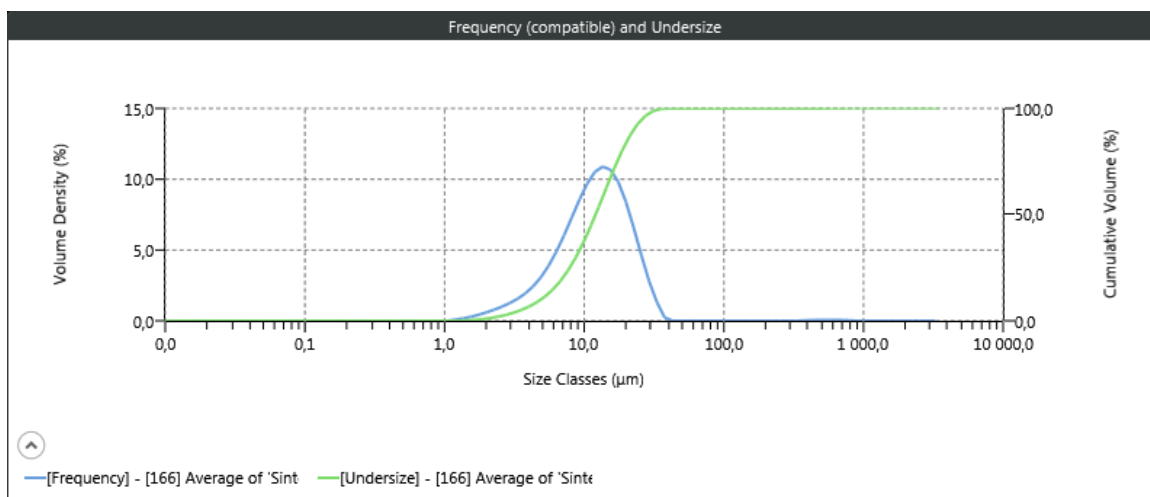
Průměr z 15 měření tj. 1 křivka představuje průměr z 5 měření



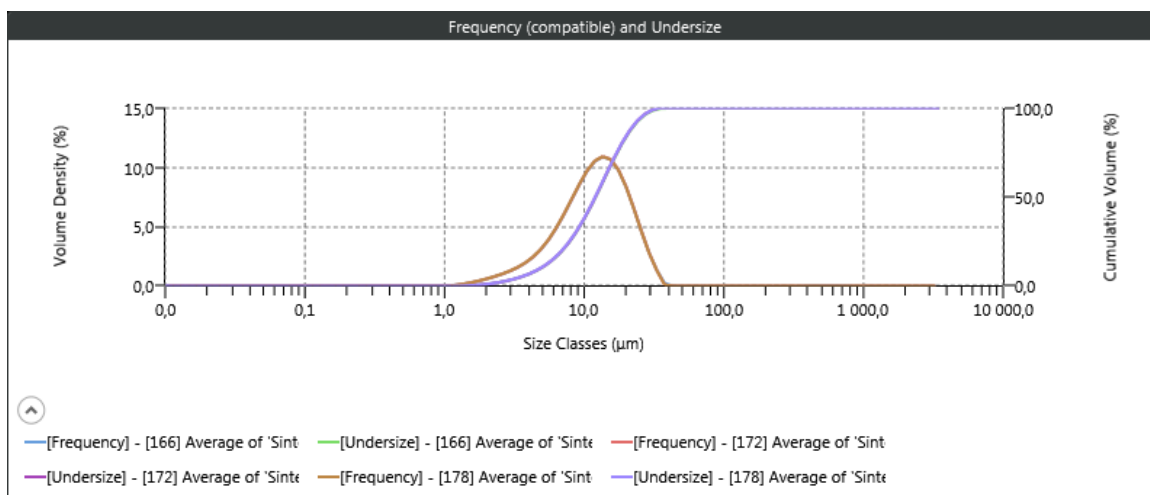
Prášek č. 4 firmy Nobil Metal

Podmínky analýz: RI (Co)= 1.74, UZ = 15 min, 60 %, míchání = 3000 RPM

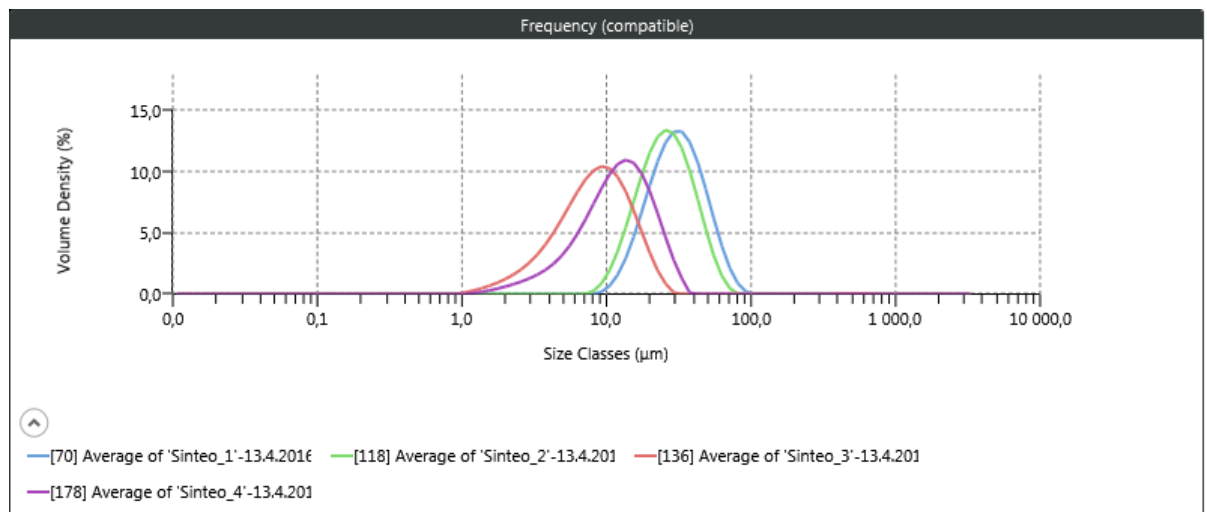
Průměr z 5 měření



Průměr z 15 měření tj. 1 křivka představuje průměr z 5 měření



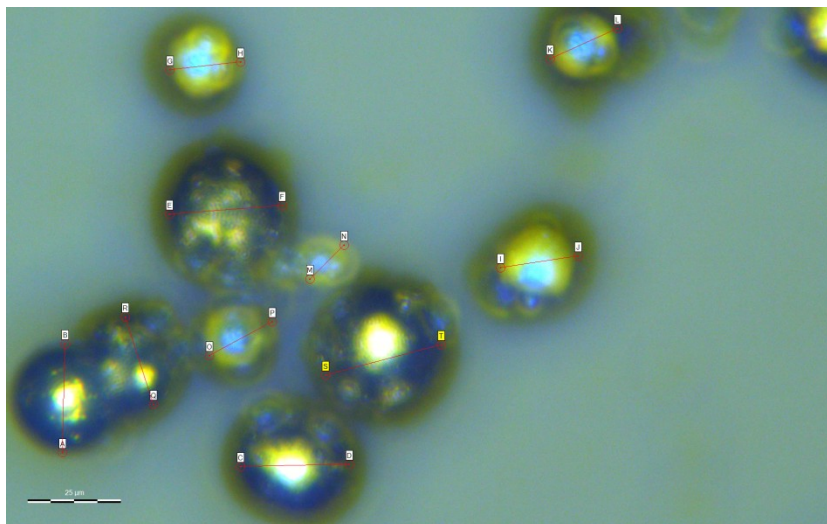
Srovnání měření velikosti prášků laserovým analyzátozem.



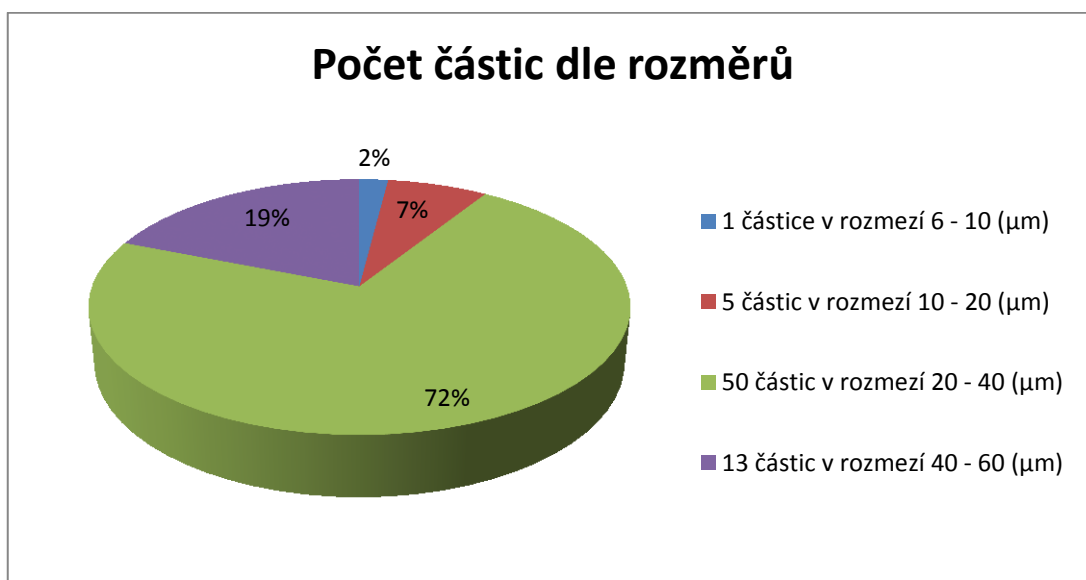
4.2.3 Vyhodnocení pomocí 3D optického mikroskopu

Třetím způsobem vyhodnocení velikosti částic bylo využití 3D barevného optického mikroskopu MicroptikLabRobot Top-Eye P4/P5. Snímky z mikroskopu byly následně vyhodnoceny pomocí software Mishell.

Prášek č. 1 firmy EOS



Obr. 24 Snímek z 3D optického mikroskopu – prášek č. 1 (měřítko vlevo dole odpovídá 25 µm)

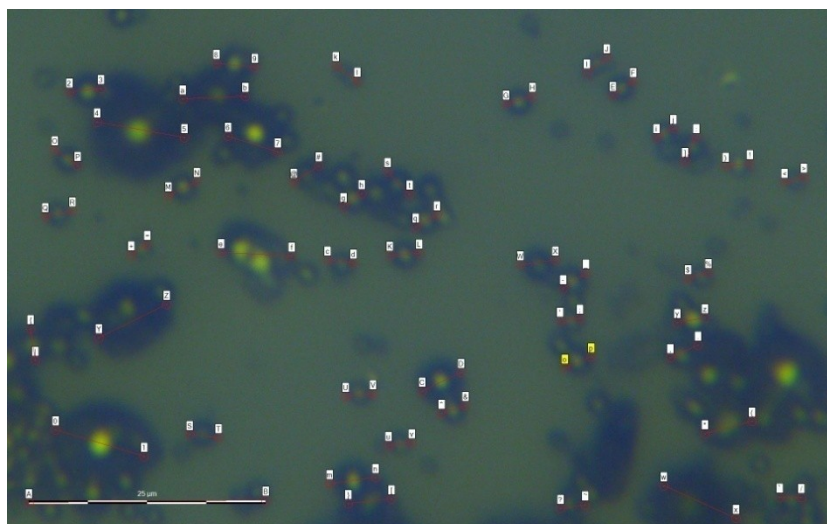


Graf 5 Četnost částic prášku č. 1

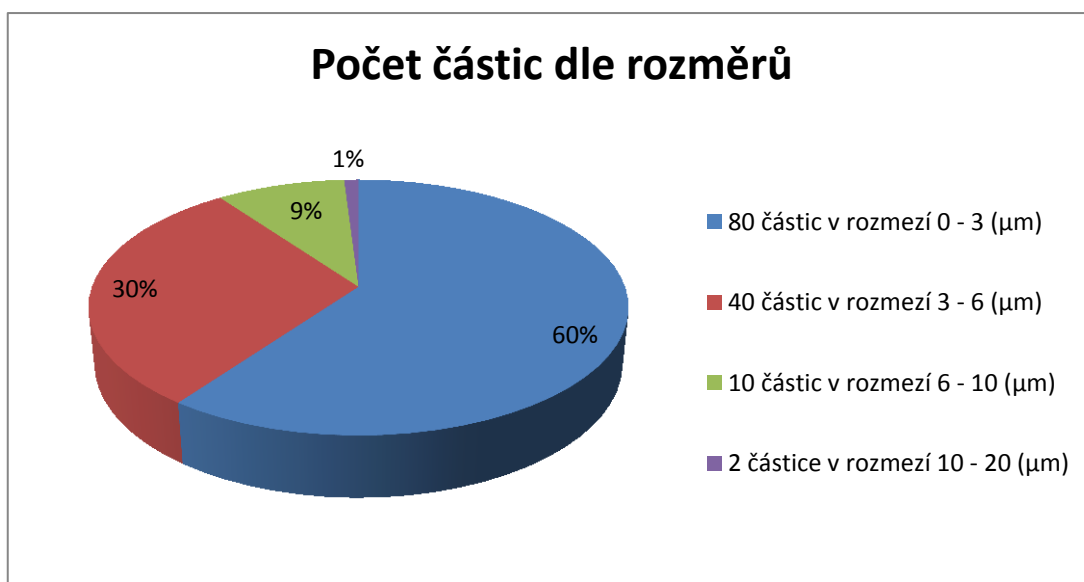
Prášek č. 2 firmy EOS

Prášek č. 2 nebyl podroben rozboru, neboť již nebyl k dispozici a předchozí naměřené hodnoty ukazovaly takřka totožné výsledky, jako u prášku č. 1.

Prášek č. 3 firmy Scheftwer

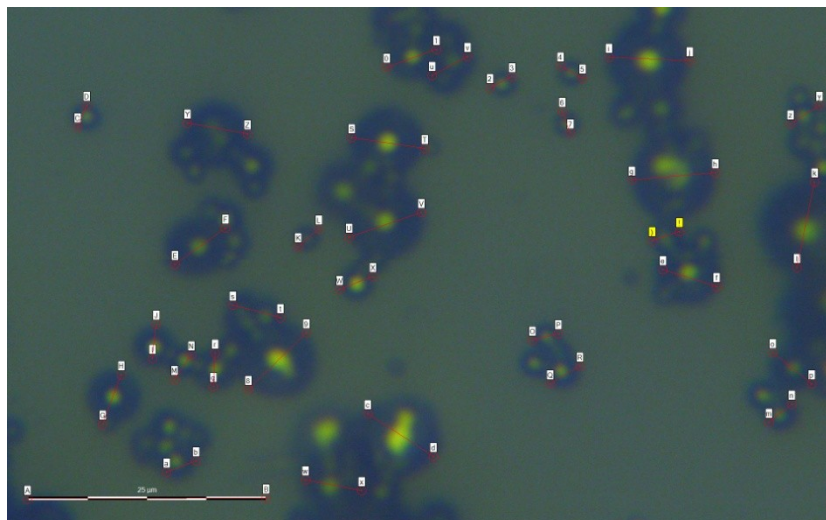


Obr. 25 Snímek z 3D optického mikroskopu – prášek č. 3 (měřítko vlevo dole odpovídá 25 μm)

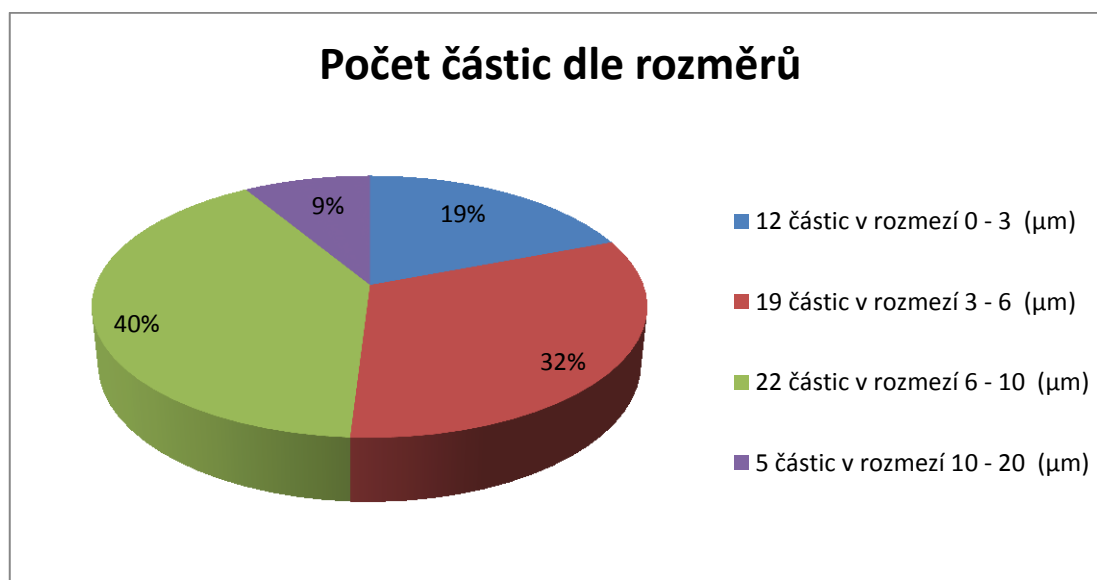


Graf 6 četnost částic prášku č. 3

Prášek č. 4 firmy Nobil Metal



Obr. 25 Snímek z 3D optického mikroskopu – prášek č. 4 (měřítko vlevo dole odpovídá 25 μm)



Graf 7 Četnost částic prášku č. 4

Vyhodnocení a závěr z měření pomocí 3D optického mikroskopu

Pomocí 3D barevného optického mikroskopu MicroptikLabRobot Top-Eye P4/P5 se nepodařilo pořídit snímky o vysoké kvalitě. Působí poněkud rozmazaně. I přesto lze rozpoznat hranice částice a vyhodnotit rozměr částic. Pro vyhodnocování velikosti částic byl použit software Mishell. Každý snímek bylo nutné kalibrovat pomocí měřítka znázorněného na snímcích. Snímky v porovnání s první metodou vyhodnocení velikosti částic nejsou tak dokonalé kvality jako z metody SEM.

U prášku č. 1 je v porovnání s vyhodnocením pomocí první metody vidět jasný rozdíl v zastoupení velikosti částic. Snímky pořízené ze SEM ukazují, že největší zastoupení mají částice o rozměrech 10 – 20 μm , zatímco u snímků pořízených z 3D optického mikroskopu mají největší zastoupení částice o rozměrech 20 - 40 μm .

Zásadní rozdíl ve vyhodnocení velikosti u prášku č. 3 nenajdeme. Vyhodnocení snímků ze SEM jsou srovnatelné se snímky získanými z 3D optického mikroskopu. V tomto případě bylo nejpočetnější zastoupení částic v rozmezí 0 – 3 μm . A následuje rozmezí 3 – 6 μm .

Obdobný výsledek platí i pro prášek č. 4. Největší zastoupení je u nejmenších částic. Částice s velikostí nad 10 μm se zde vyskytují velmi zřídka a ani v jednom případě nepřekračují hranici 10 % z celkového počtu částic.

Srovnání metod měření velikosti částic

Jako první zvolená metoda byl použit software Mishell, do kterého byly nahrány snímky ze SEM analýzy, které mají velmi kvalitní rozlišení. Měření v softwaru Mishell bylo prováděno manuálně pomocí označování dvou protějších bodů, přičemž vznikne přímka, z níž software Mishell vypočte skutečný rozměr částice. Před samotným označováním je nutná vždy kalibrace. Jako druhá metoda měření byla zvolena metoda laserové difrakce s využitím přístroje Mastersizer 3000. Distribuce velikosti částic práškového materiálu se vypočítá z detekovaných dat rozptylu s použitím příslušné teorie chování. Použití 3D optického mikroskopu MicroptikLabRobot Top-Eye P4/P5 byla třetí metoda měření. Pořízené snímky jsou vyhodnocovány v softwaru Mishell.

Tab. 8 Zastoupení částic prášku č. 1 EOS

	0 – 3 μm	3 – 6 μm	6 – 10 μm	10 – 20 μm	20 – 40 μm	40 – 60 μm
SEM	-	-	13 %	65 %	19 %	3 %
LASER	-	-	-	-	50%	-
3D	-	-	2 %	7%	72 %	19 %

Tab. 9 Zastoupení částic prášku č. 2 EOS

	0 – 3 μm	3 – 6 μm	6 – 10 μm	10 – 20 μm	20 – 40 μm	40 – 60 μm
SEM	1 %	2 %	19 %	68 %	10 %	-
LASER	-	-	-	-	50 %	-
3D	-	-	-	-	-	-

Tab. 10 Zastoupení částic prášku č. 3 Scheftwer

	0 – 3 μm	3 – 6 μm	6 – 10 μm	10 – 20 μm	20 – 40 μm	40 – 60 μm
SEM	67 %	31 %	2 %	-	-	-
LASER	-	-	50 %	-	-	-
3D	60 %	30 %	9 %	1%	-	-

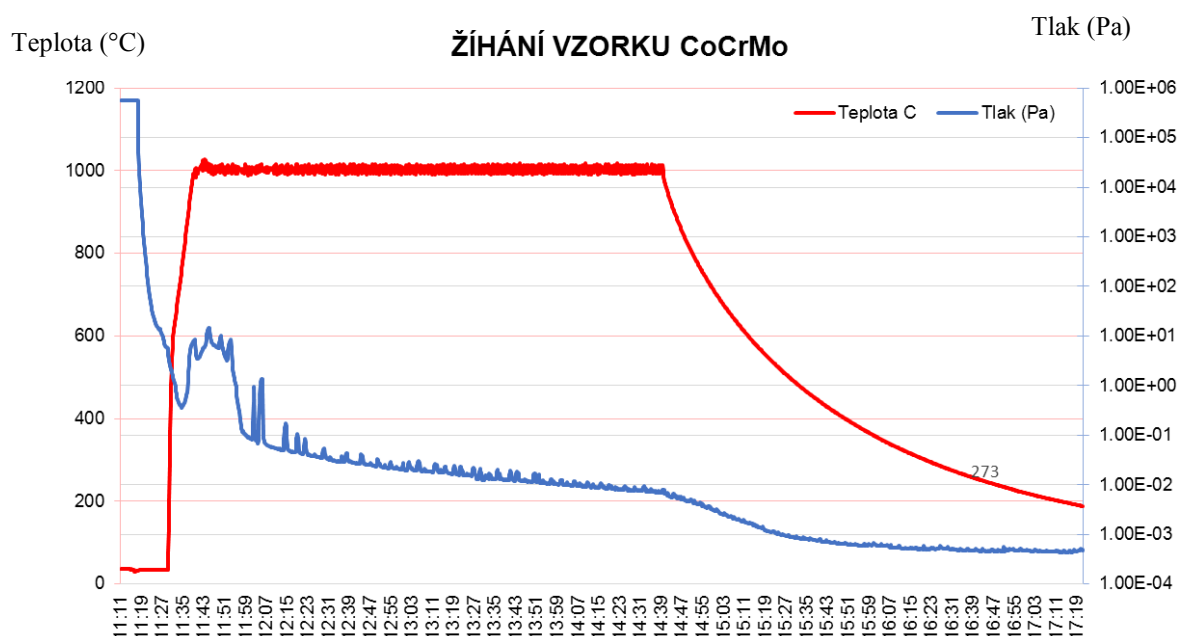
Tab. 11 Zastoupení částic prášku č. 4 Nobil Metal

	0 – 3 μm	3 – 6 μm	6 – 10 μm	10 – 20 μm	20 – 40 μm	40 – 60 μm
SEM	52 %	35 %	11 %	2 %	-	-
LASER	-	-	-	50 %	-	-
3D	19 %	32 %	40 %	9 %	-	-

4.3 Žihání Co-Cr-Mo slitiny

Cílem této části diplomové práce bylo porovnat strukturní charakteristiky dodaného vzorku po níže uvedeném zpracování, navrhnout další režimy tepelného zpracování a sledovat změny mikrostruktury, velikosti zrn, chemického složení a přítomnosti vnitřních defektů. Důvodem těchto postupů byl častý problém přímo v laboratořích dentistů, kdy po nanesení keramické vrstvy na kovovou protézu Co-Cr slitiny a jejím vypálením při teplotách okolo 1000 °C byly pozorovány změny tvaru protézy, což způsobovalo problémy s jejím usazováním do úst pacienta. Otázkou zůstává, zda tento jev souvisí s tepelným ovlivněním struktury při vypalování keramické vrstvy.

Vzorky určené k žihání na VŠB – TUO byly speciálně vyrobeny ve firmě Sinteo pro účely studia strukturních změn po různých procesech tepelného zpracování. Firma Sinteo tyto vzorky dodala už ve stavu vyžíhaném. Tepelný režim v Sinteo byl následující: žihání na vzduchu v uzavřené peci při 400 °C / 45 minut, následovalo žihání 650 °C / 45 minut a nakonec žihání při 750 °C / 60 minut. Vzorky byly následně ochlazovány přístupem studeného vzduchu.



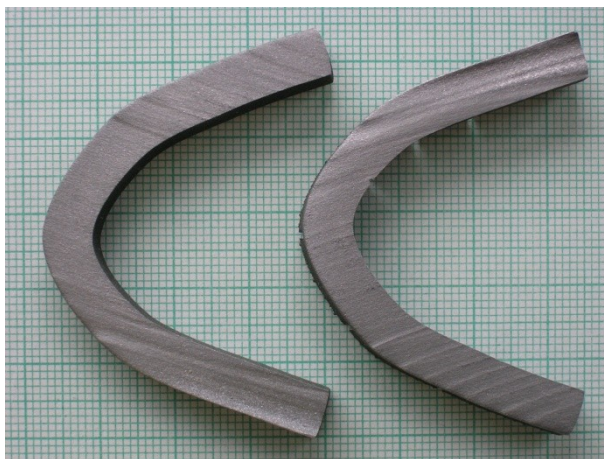
Graf 8 Žihání vzorků Co-Cr-Mo slitiny na VŠB - TUO

Byly navrženy dva režimy tepelného zpracování na VŠB – TU Ostrava:

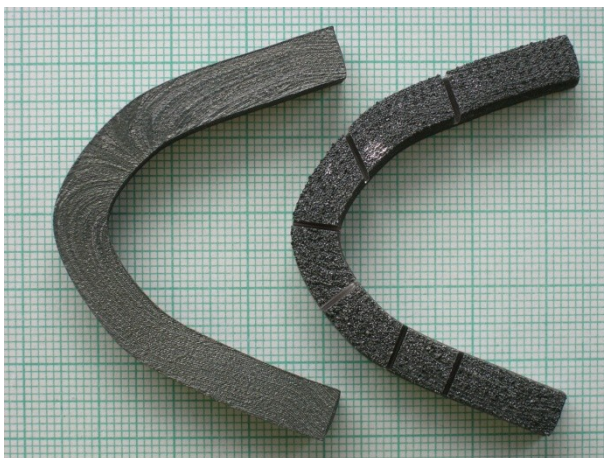
1. Vakuové žíhání 750 °C / 1 h
2. Vakuové žíhání 1000 °C / 3 h.

Ochlazování vzorku bylo samovolné v uzavřeném recipientu pece. Průběh režimu 1000 °C / 3 h dokumentuje graf 8. Vakuum se pohybovalo v průběhu žíhání při tlaku $1 \cdot 10^{-1}$ Pa do přibližně $8 \cdot 10^{-1}$ Pa. Docházelo k postupnému zvýšení vakua.

Fotodokumentace vzorků po řezání vodním paprskem a řezání pomocí kotoučové pily je na obr. 26 a 27. Naříznutí vzorku kotoučovou pilou mělo simulovat stav, kdy protéza obsahuje „lidské zuby“.



Obr. 26 Vzorky po podélném řezání vodním paprskem



Obr. 27 Vzorek po naříznutí drážek pomocí kotoučové pily (chlazení vodou) – viz snímek vpravo

4.4 Mikrotvrdost Co-Cr-Mo slitiny

Pro měření mikrotvrdosti po zvolené linii přes průřez vzorku byl zvolen krok po 0,5 mm. Zkouška tvrdosti proběhla dle Vickerse (ČSN 42 0374). Mikrotvrdost byla určena poměrem vtláčovací síly a povrchu vtisku.

Pro měření mikrotvrdosti byly použity 4 vzorky:

- a) Sinto T – dodaný stav od firmy Sinto – příčný řez vzorkem
- b) SintoL – dodaný stav od firmy Sinto – řez podélný
- c) VSB 750 L – vzorek žíhaný na VŠB – žíhání při teplotě 750 ° C – řez podélný.
- d) VSB 1000 L – vzorek žíhaný na VŠB – žíhání při teplotě 1000 ° C – řez podélný.

Tab. 12 VickersHardness test

Místo měření (mm)	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	Průměr	Směrodatná odchylka
Sinto T	616	629	623	622	602	618	10,3
Sinto L	690	615	622	683	206	642	41,0
VSB 750	644	715	724	644	707	686	39,5
VSB 1000	547	546	558	552	553	551	4,9

Vyhodnocení mikrotvrdosti

U všech čtyř vzorků se mikrotvrdost pohybovala v přibližném rozmezí 550 – 700 HV 0,1. Vzorky a) Sinto T a b) Sinto L byly žíhány ve třech etapách ve firmě Sinto podle standardního postupu – viz str. 59, kap. 4.3. Průměrná mikrotvrdost takto žíhaných vzorků byla: dodaný stav a) Sinto T = 618 HV 0,1 a b) Sinto L = 642 HV 0,1. Vzorek c) VSB 750, který byl následně po těchto třech etapách znovu vakuově žíhán při 750 °C / 60min na VŠB – TUO vykazoval nejvyšší mikrotvrdost 686 HV 0,1. Po vakuovém žíhání byl povrch vzorku stříbrné barvy, zatímco dodaný vzorek Sinto měl povrch zoxidovaný šedozelené barvy. Nicméně vzorek d) VSB 1000 prošel všemi těmito režimy tepelného zpracování a navíc byl žíhán při 1000 °C / 180 min. Jeho mikrotvrdost se následně snížila na 551 HV 0,1, což je hodnota nejnižší ze všech čtyř měření. Tato změna bude pravděpodobně souviset se strukturními transformacemi při uvedeném TZ. V tomto okamžiku nelze vyhodnotit vliv doby a teploty žíhání na mikrotvrdost bez znalosti stavu mikrostruktury.

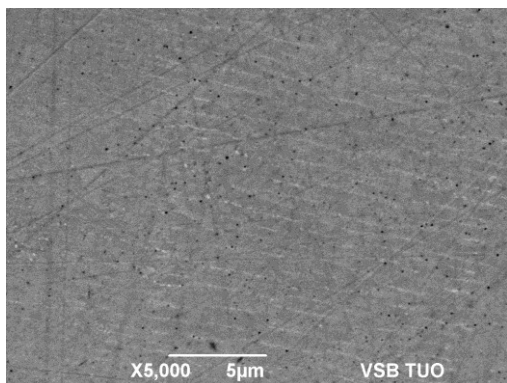
4.5 Mikrostruktura Co-Cr-Mo-W slitiny

Vyhodnocování mikrostruktury probíhalo na všech čtyřech vzorcích dvěma různými metodami.

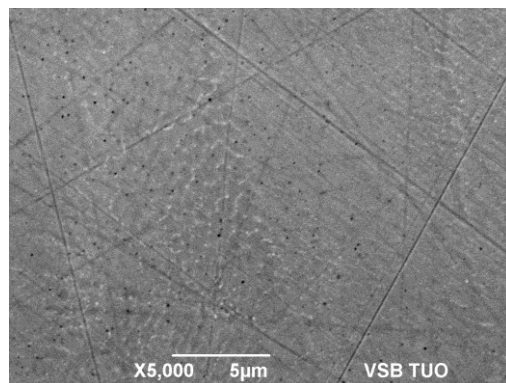
4.5.1 Vyhodnocení mikrostruktury pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM)

První způsob probíhal pomocí řádkového elektronového mikroskopu (SEM) JEOL JSM-6490LV. Na tomto mikroskopu byla provedena i energiově disperzní rtg. mikroanalýza (EDX). Kromě zobrazení mikrostruktury při vysokém rozlišení je možno stanovit lokální chemické složení přítomných vměstků, plošnou analýzu vzorků atd. Řádkovací elektronový mikroskop umožňuje charakterizovat např. faktografickou analýzu lomových ploch. Podmínky studia struktury pomocí SEM (Scan Electron Microscopy) bylo provedeno na vzorcích Co-Cr-Mo-W slitiny. Jednotlivé fáze byly identifikovány za použití kvalitativní mikroanalýzy. Semikvantitativní rtg. mikroanalýza byla přesně stanovena pouze v případě částic větších, než 1 μm , kdy nedocházelo k významnějšímu zkreslení výsledků rtg. zářením okolní matrice. Při rtg. mikroanalýze bylo použito zobrazení v SEI (Secondary Electron Imaging).

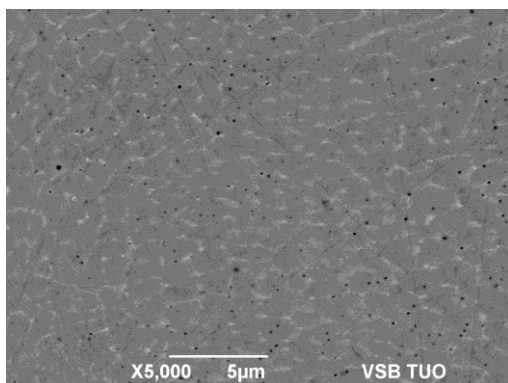
4.5.2 Fotodokumentace mikrostruktury ze SEM



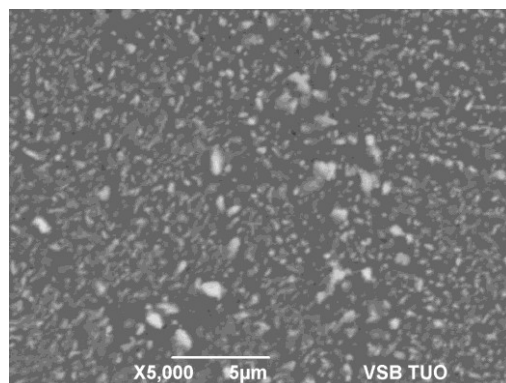
Obr. 28. Mikrostruktura vzorku Sinteo T



Obr. 29 Mikrostruktura vzorku Sinteo L



Obr. 30 Mikrostruktura vzorku VSB 750



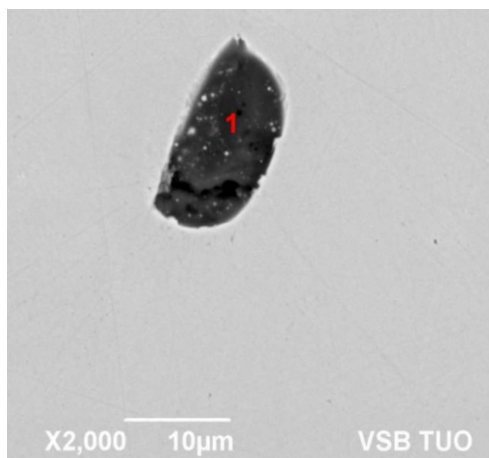
Obr. 31 Mikrostruktura vzorku VSB 1000

Na snímcích 28, 29, 30 a 31 jsou zdokumentovány snímky ze SEM, odkud je patrná jemná dvoufázová struktura. Přesné složení jednotlivých fází ve struktuře nelze při jejich rozměrech na úrovni pod 1 μm pomocí EDX určit.

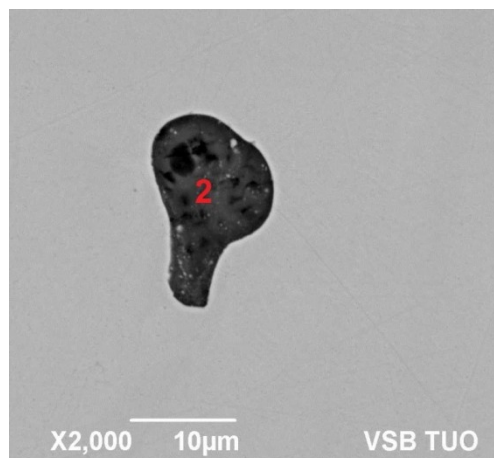
Po žíhání na 1000 $^{\circ}\text{C}$ / 180 min došlo k výraznějšímu oddělení obou fází a jejich rovnoměrnému rozmístění ve struktuře. Bílé částice jsou podstatně větší než v případě vzorků žíhaných při teplotách 750 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min (viz obr. 28 až 30).

4.5.3 Vyhodnocení chemického složení vměstků ze SEM (BEC)

a) Vyhodnocení chemického složení vměstků ve vzorku Sinto T



Obr. 32 Vměstek 1 ve vzorku Sinto T



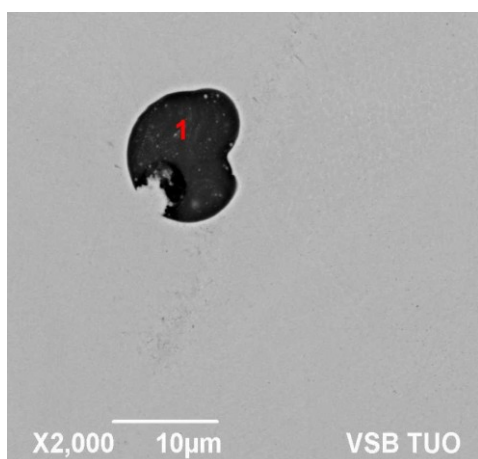
Obr. 33 Vměstek 2 ve vzorku Sinto T

Tab 13 Chemické složení dvou vměstků ve vzorku Sinto T (at. %)

	O	Al	Si	Cr	Mn	Co	Mo	W
Spectrum1	64,86	0,64	15,40	15,69	1,77	1,65		
Spectrum2	66,17	0,13	12,40	19,54	1,20	0,56		
plošná			1,97	29,64		61,85	3,98	2,56
plošná			2,22	29,38		61,92	4,00	2,48

Vzorky byly vyhodnocovány pomocí SEM (BEC). Černé inkluze (Spectrum1 a Spectrum 2) s obecným stechiometrickým poměrem MeO_2 jsou tvořeny převážně oxidy SiO_2 , CrO_2 , s nepatrným podílem oxidů Al_2O_3 , MnO a CoO . Vyplývá to z obsahu kyslíku ve všech zjištěných vměstcích ve výši 66 at. %.

b) Vyhodnocení chemického složení vměstku ve vzorku Sinto L

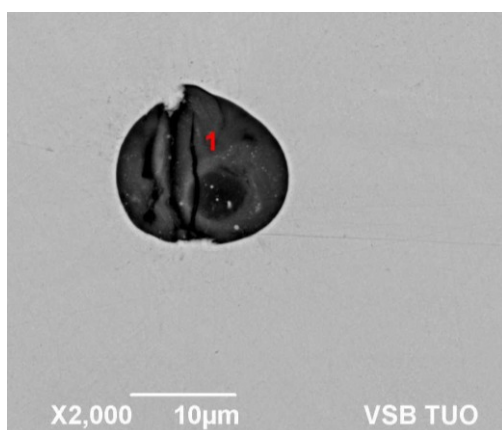


Obr. 34 Vměstek ve vzorku Sinto L

Tab 14 Chemické složení vměstku ve vzorku Sinto L (at. %)

	O	Al	Si	Cr	Mn	Co	Mo	W
Spectrum1	65,97	0,53	14,32	15,74	2,61	0,82		
plošná			2,29	29,37		61,96	3,88	2,50

c) Vyhodnocení chemického složení vměstku ve vzorku VSB 750

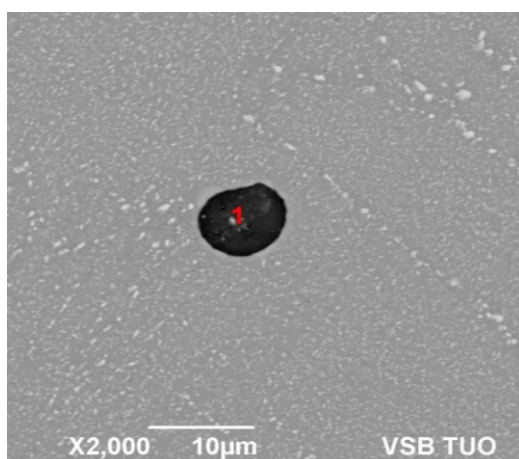


Obr. 35 Vměstek ve vzorku VSB 750

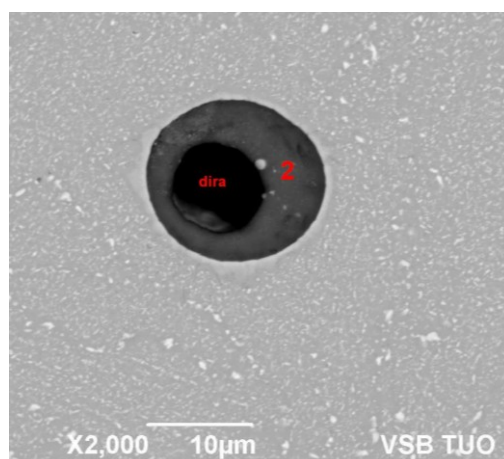
Tab 15 Chemické složení vměstku ve vzorku VSB 750 (at. %)

	O	Si	Cr	Mn	Co	Mo	W
Spectrum1	67,51	12,94	17,87	1,07	0,61		
plošná		2,21	29,54		61,87	3,81	2,58
plošná		2,19	29,50		61,72	4,03	2,55

d) Vyhodnocení chemického složení vměstku ve vzorku VSB 1000



Obr. 36 Vměstek 1 ve vzorku VSB 1000



Obr. 37 Vměstek 2 ve vzorku VSB 1000

Tab 16 Chemické složení vměstků ve vzorku VSB 1000 (at. %)

	O	Al	Si	Cr	Mn	Co	Mo	W
Spectrum1	66,22	0,53	15,15	13,39	2,88	1,84		
Spectrum2	68,97	0,22	14,93	13,95	1,34	0,60		
plošná			2,21	29,17		61,98	3,95	2,69
plošná			1,83	29,40		62,25	3,84	2,68

Ve vzorcích Sinto T, Sinto L, VSB 750 i VSB 1000 se ve vměstcích vyskytovaly oxidy. Všechny vyskytující se prvky ve vměstcích jsou uvedené v tabulkách 13, 14, 15, 16 a pro zjištění stechiometrických poměrů jsou prezentovány v atomových procentech. Jejich složení bylo prakticky ve všech vzorcích shodné, stejně jako výsledky plošné analýzy. Vměstky byly tvořeny oxidy SiO_2 , CrO_2 s nízkým podílem Al_2O_3 , MnO a CoO . Vyplývá to z obsahu kyslíku ve všech zjištěných vměstcích ve výši 66 at %. Jedná se tedy o sloučeninu typu MeO_2 .

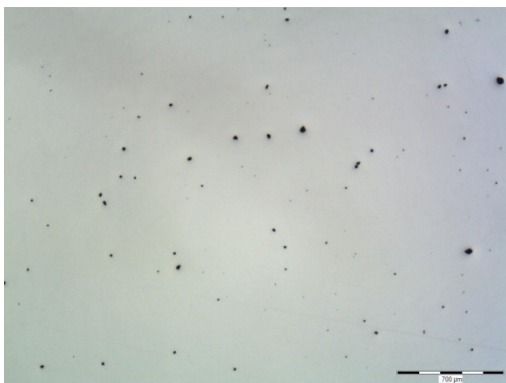
Oblast mimo vměstky obsahovala pouze prvky Co, Cr, Mo, W a Si, což odpovídá chemickému složení prášku dodávaného od firmy EOS.

4.5.4 Vyhodnocení mikrostruktury pomocí optického mikroskopu OLYMPUS IX70

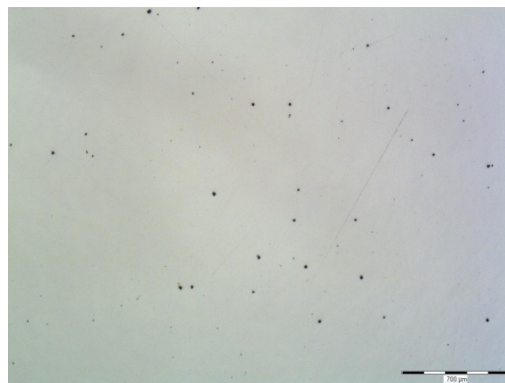
Inverzní optický mikroskop Olympus IX-70 umožňuje zobrazování v procházejícím nebo odraženém světle, polarizovaném světle nebo s fázovým kontrastem. S tímto mikroskopem je dále možné provádět metody vícebarevné fluorescence, DIC (diferenciální interferenční kontrast), TIRF (total internal reflection fluorescence), optické řezy (krokování osou z) a časosběrné snímání.

4.5.5 Fotodokumentace mikrostruktury z optického mikroskopu OLYMPUS IX 70

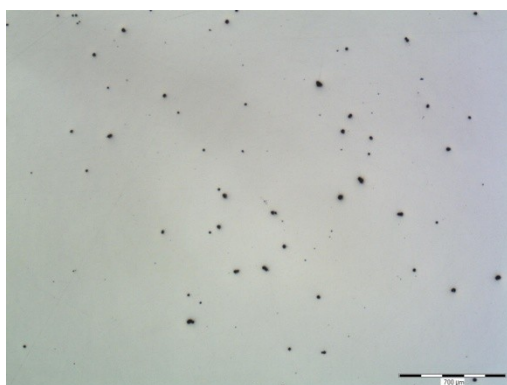
Fotodokumentace mikrostruktury na odleštěných vzorcích (před leptáním)



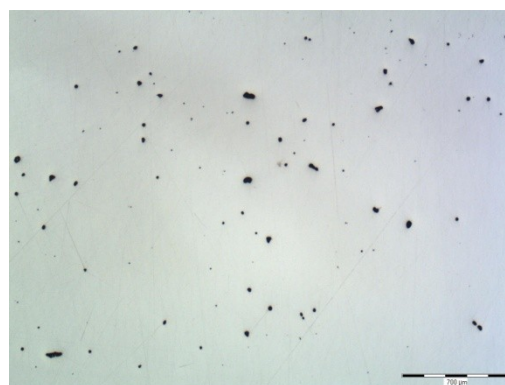
Obr 38 Sinto T Charakter a rozložení vnitřních defektů



Obr 39 Sinto L Charakter a rozložení vnitřních defektů



Obr 40 Sinto T Charakter a rozložení vnitřních defektů



Obr 41 VSB 1000 Charakter a rozložení vnitřních defektů

Měřítka v pravém dolním rohu odpovídá vždy 700 μm

Počet zjištěných pórů

Sinteo T - hodnoceno celkem 115 pórů či vměstků – plošný podíl = 0,473 %

Sinteo L – hodnoceno celkem 202 pórů či vměstku – plošný podíl = 0,276 %

VSB 750 – hodnoceno celkem 94 pórů či vměstků – plošný podíl = 0,356 %

VSB 1000 – hodnoceno celkem 106 pórů či vměstků – plošný podíl = 0,517 %

Na snímcích obr. 38 až 41 jsou patrné vnitřní vady ve slitině, pravděpodobně se jedná o mikropóry nebo vměstky (inkluze). Plošné podíly vměstků se pohybovaly na úrovni do 0,5 %, což je přijatelná hodnota.

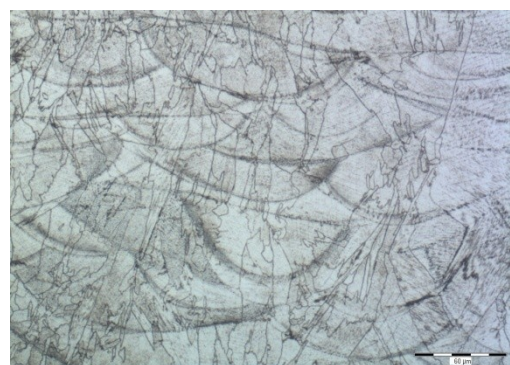
Vzorek Sinto T



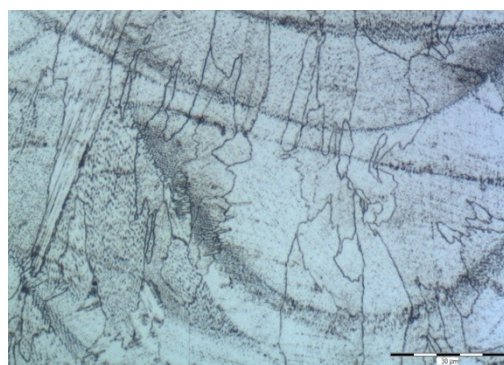
Obr. 42 Sinto T měřítko 300 μm



Obr. 43 Sinto T měřítko 100 μm



Obr. 44 Sinto T měřítko 60 μm

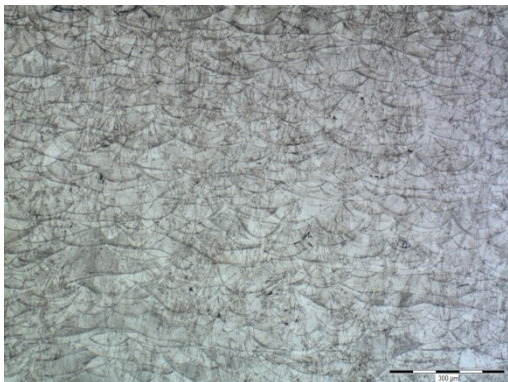


Obr. 45 Sinto T měřítko 30 μm

Mikrostruktura vzorku Sinto T (příčný řez) – výchozí stav po laserové depozici a žíhání v Sinto.

Jsou zde viditelné kompaktní útvary po laserové depozici s výskytem mikropórů nebo vměstků. Na obrázku 45 lze pozorovat jemnou dvoufázovou eutektickou strukturu vzniklou pravděpodobně při relativně vysoké rychlosti ochlazování po laserové depozici vrstev Co-Cr prášku.

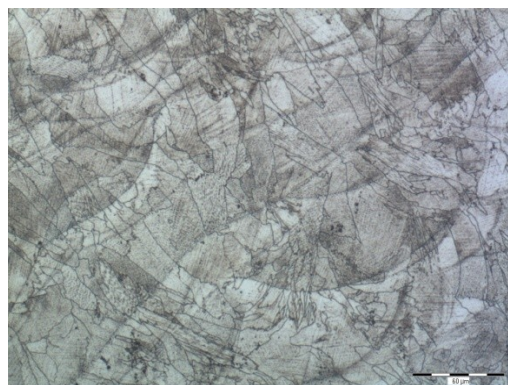
Vzorek Sinto L



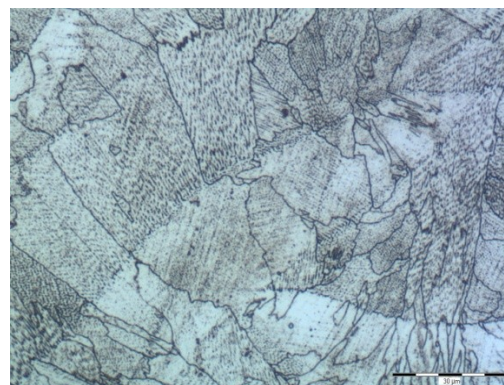
Obr. 46 Sinto L měřítko 300 μm



Obr. 47 Sinto L měřítko 100 μm



Obr. 48 Sinto L měřítko 60 μm

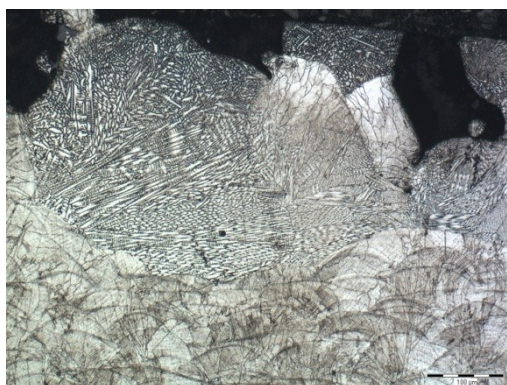


Obr. 49 Sinto L měřítko 30 μm

Mikrostruktura vzorku Sinto L (podélný řez) – výchozí stav po laserové depozici a žhání v Sinto.

Ze snímků jsou patrné kompaktní útvary po laserové depozici stejně jako u vzorku Sinto T. Výskyt mikropóru je ojedinělý. Je zde pozorovatelná jemná dvoufázová eutektická struktura, která s největší pravděpodobností vznikla při rychlejší ochlazení po laserovém nanášení vrstev.

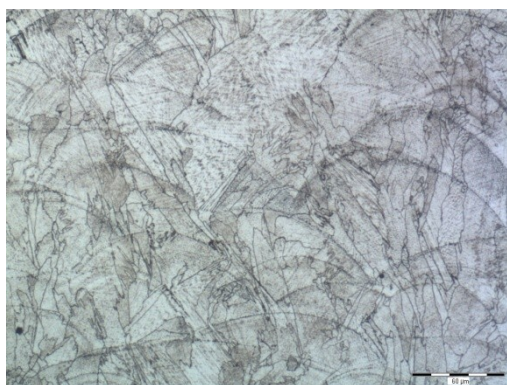
Vzorek VSB 750



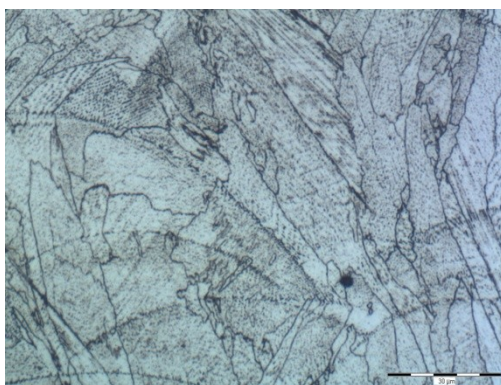
Obr. 50 VSB 750 měřítko 300 μm styk s povrchem



Obr. 51 VSB 750 měřítko 100 μm



Obr. 52 VSB 750 měřítko 60 μm

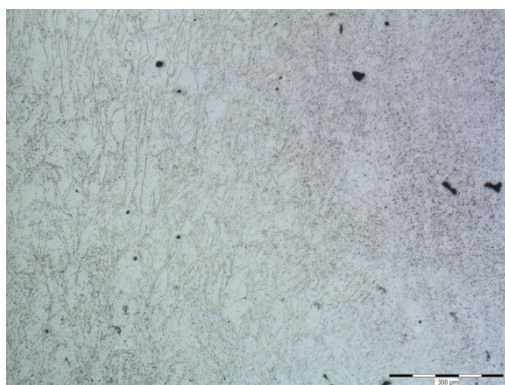


Obr. 53 VSB 750 měřítko 30 μm

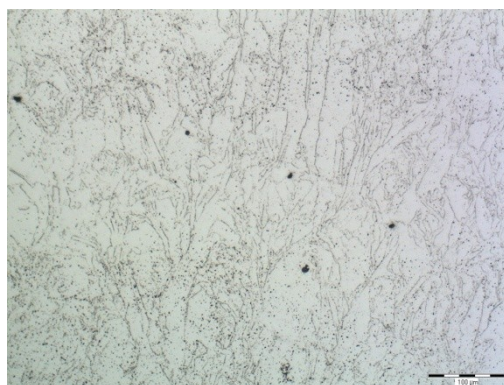
Mikrostruktura vzorku VSB 750 – stav po vakuovém žíhání na VŠB-TUO za podmínek 750 °C / 60 minut. Před pořízením snímků z mikroskopu byl vzorek naleptán.

Na obr. 50 je zdokumentována oblast v blízkosti povrchu vzorku. Jedná se o směs eutektickou, která vznikla natavováním poslední vrstvy Co-Cr prášku pomocí laserového sintrování. Jsou zde zřetelné dendrity. Obr. 51 až 53 dokumentují oblast uvnitř vzorku. Tato oblast je tepelně ovlivněna při implantaci vyšších vrstev. Viditelné jsou kompaktní útvary po laserové depozici a následném žíhání na VŠB-TUO. Rozhraní mezi natavenými vrstvami po použitém procesu zůstalo zachováno. Jsou zde patrná zrna, která jsou protáhlá ve směru teplotního pole. Zrna jsou rozdílné velikosti a různě navzájem orientována – viz obr. 53.

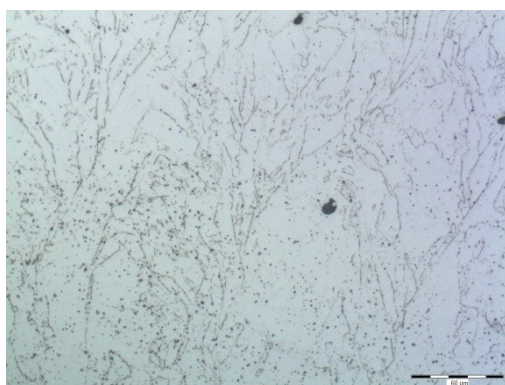
Vzorek VSB 1000



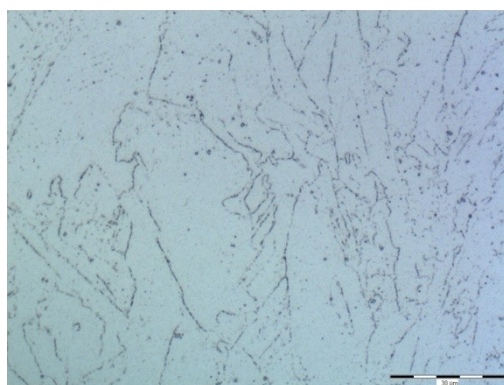
Obr. 54 VSB 1000 měřítko 300 μm



Obr. 55 VSB 1000 měřítko 100 μm



Obr. 56 VSB 1000 měřítko 60 μm



Obr. 57 VSB 1000 měřítko 30 μm

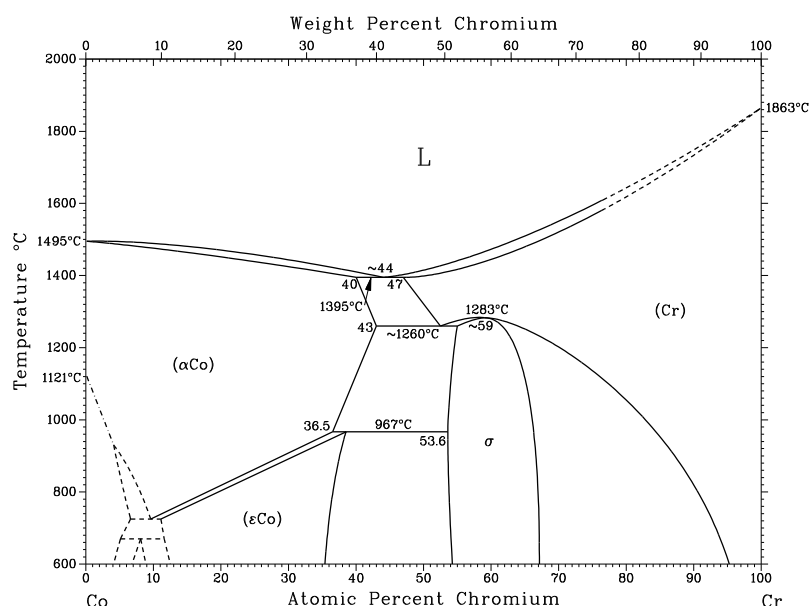
Mikrostruktura vzorku VSB 1000 po naleptání – stav po žihání na VŠB-TUO za podmínek 1000 °C / 180 minut.

Viditelné černé útvary lze považovat za mikropóry nebo vměstky (inkluzy). Mohou být příčinou následného zkřehnutí, pokud by jejich velikost a četnost dosáhla kritické hodnoty. Z obrazové analýzy ve stavu po odleštění vyplynulo, že jejich objemový podíl ve struktuře je menší než 0,5 %. Důležitým zjištěním je, že počet vměstků a jejich střední velikost před a po žihání zůstává prakticky nezměněn.

Mezi strukturou obou vzorků Sinto, resp. VSB 750 a VSB 1000 byl však zjištěn markantní rozdíl při srovnání mikrostruktury s největším zvětšením (obr. 45, 49, 53 versus obr. 57). Možné příčiny budou diskutovány dále.

5. DISKUSE

Vzorky ve výchozím dodaném stavu (Sinteo T a Sinteo L) a vzorek VSB 750 se z hlediska mikrostruktury prakticky nelišily. Byly zde pozorovány „čočkovité“ útvary vzniklé při vlastní laserové depozici, které byly jasně patrné i při menších zvětšeních. Strukturu tvořila zrna o různé velikosti a orientaci, která prorůstala i přes více deponovaných vrstev (viz obr. 45, 49 a 53 při největším zvětšení). Je zde pozorovatelná i jemná dvoufázová mikrostruktura, pravděpodobně se jedná o eutektickou směs, jak vyplývá z fázového diagramu Co – Cr na obr. 58.



Obr. 58 Binární diagram systému Co-Cr [35]

V následující diskusi nebudeme uvažovat vliv přísadových prvků wolframu a molybdenu, které obecně působí na zjemnění struktury - viz úvod kap. 2. Jak bylo uvedeno u analýz prášku EOS, slitina obsahovala cca 26 % Cr, 61 % Co, 5,5 % Mo, 5,8 % W, zbytek Si + Al (uvedeno v hm. %). Podle diagramu Co – Cr se tedy nacházíme při teplotách 600 °C a níže v dvoufázové oblasti (εCo) + σ, s vysokým podílem fáze (εCo), čemuž odpovídá i pozorovaná mikrostruktura při velkém zvětšení. Stejná situace platí i pro teplotu 750 °C, při které bylo prováděno žíhání v Sinteo i VŠB – TUO.

Pokud bude probíhat žíhání při teplotě 1000 °C, nacházíme se rovněž ve dvoufázové oblasti, avšak s fázemi (αCo) + σ. Fáze (αCo) má mřížku typu KPC, zatímco (εCo) HTU [35], takže dochází při relativně pomalém ochlazování, které bylo použito v našem případě, i ke změně morfologie. Tím byl dán prostor pro následné difuzní procesy, kdy v našem

případě došlo k totální změně struktury. Ze snímků na obr. 54 až 57 je patrné, že hranice původních zrn se prakticky téměř zcela rozpustily. Na hranicích subzrn byla pozorována vyšší koncentrace fáze σ , případně existence mikrodefektů. Celkově je struktura po tomto tepelném zpracování kompaktní a původní zrna prakticky vymizela, což je významný poznatek této práce.

U vzorku VSB 1000 došlo prakticky k rozpuštění, respektive smytí původních hranic zrn, takže struktura je kompaktnější. Na subhranicích zrn bude pravděpodobně zvýšená koncentrace dislokací a struktura vykazovala lepší homogenitu eutektické dvoufázové směsi s vysokým podílem (ϵ Co). Díky dlouhodobému vysokoteplotnímu žíhání došlo tedy k aktivaci difúzních procesů, které příznivě ovlivnily finální strukturu slitiny.

6. ZÁVĚR

V rámci teoretické části diplomové práce byla provedena literární rešerše Co-Cr-Mo slitin používaných pro dentální implantáty. Literární rešerše obsahuje historii a vývoj Co-Cr-Mo slitin. Dále je popsáno chování prvků zastoupených v kobaltových slitinách pro dentální využití, včetně fyzikálních a mechanických vlastností kobaltových slitin. Dále teoretická část obsahuje porovnání i dalších typů kobaltových slitin využívaných pro dentální implantáty. V neposlední řadě je popsána biokompatibilita a elektrochemické chování kobaltových slitin. Poslední část literární rešerše je věnována výrobě dentálních implantátů pomocí laserového sintrování. V této části je uveden celý proces výroby implantátu i s popisem výrobního zařízení EOSINT M270, které je instalováno ve firmě Sinteo, s.r.o.

Experimentální část byla věnována nejprve běžně používaným Co-Cr práškům ve firmě Sinteo. Byla provedena analýza z hlediska velikosti, tvaru a četnosti prášku dodaného firmou EOS pro výrobu dentálních implantátů ve firmě Sinteo. Vlastnosti tohoto prášku byly porovnány s prášky firem z Německa a Itálie, kde konkurenční prášky vykazovaly podstatně menší velikosti částic. Z výsledků vyplynulo, že hlavní roli hrají vlastnosti, velikost a morfologie použitého prášku pro laserové sintrování, což se sekundárně projeví na množství vnitřních defektů (pórů, příp. oxidických vměstků). Prášky o menších rozměrech částic budou pro laserovou implantaci výhodnější. Nicméně je s nimi obtížnější manipulace z důvodu nebezpečí rozptýlení při zásahu laserového paprsku. Na druhé straně lze předpokládat menší pórovitost vrstev ve srovnání s dosud používanými prášky firmy EOS.

Hlavní část experimentální práce byla věnována vyhodnocení mikrostrukturálních charakteristik slitiny Co-Cr-Mo-W po různých procesech tepelného zpracování. Navzájem byly srovnávány dva dodané vzorky po laserové depozici a následném žíhání ve firmě Sinteo se dvěma vzorky z téhož materiálu podrobeným vakuovému žíhání na VŠB – TUO za podmínek 750 °C / 1 h a 1000 °C / 3 h s následným volným ochlazováním ve vakuu. Žíhání na 1000 °C po dobu 180 minut se osvědčilo. Díky tomuto žíhání došlo k pohlcování jednotlivých zrn díky difuzním procesům a tím k zlepšení celkové strukturní dokonalosti dentálního implantátu. Množství a velikost pórů a inkluzí ve studovaných vzorcích se prakticky v jednotlivých stádiích zpracování nezměnila.

Doporučuji v další etapě řešení dané problematiky provést sérii vysokoteplotních žíhání při 1000 °C s různou dobou výdrže v podmínkách vakua a nalézt optimální dobu žíhání z hlediska užitných vlastností i z hlediska ekonomického.

Je možno konstatovat, že cíle diplomové práce byly beze zbytku splněny a výsledky je možné přímo aplikovat v praxi.

Tato práce byla řešena ve spolupráci se společností Sinto, Dental Laser Center, s.r.o. Brno. Experimentální část diplomové práce byla realizována v laboratořích RMTVC v rámci projektu LO1203 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – národní program udržitelnosti“.

Použitá literatura

- [1] Bittner, J. Technologie pro zubní laboranty, Avicenum, 1979, [ISBN 08-012-79]
- [2] Directlyboltedimplant-supportedbridges and brackets/one-pieceabutments [online] dostupné z WWW: <<http://www.imes-icore.de/eng/directly-bolted-implant-supported-bridges-and-brackets-one-piece-abutments.html>>
- [3] KOUTSKÝ, J. *Biomateriály*. 1. vyd. Plzeň: Vydavatelství Západočeské univerzity, 1997. 72 s. ISBN 80-7082-370-4.
- [4] DRÁPAL, S. Kobaltové dentální slitiny. *Progresdent*, 2002, roč. 8, č. 6, s. 32-34.
- [5] Hansen M., Anderko K.: Constitution of bingy alloys. McGraw-Hill Book Comp., New York, 1958
- [6] Zeuner H.: Vliv molybdenu na strukturu a mechanické vlastnosti za vysoké teploty, litých vysoce žárovečných slitin. *Hutnické listy*, 14, 1959, 12, 1145-1153
- [7] Bittner, J., Sedláček, J. [cit. 2016-01-03] Technologie pro zubní laboranty, Avicenum, 1979, [ISBN 08-012-79]
- [8] HUBÁLKOVÁ, H., KRŇOULOVÁ, J. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Praha: Galén, 2009. 301 s. ISBN 978-80-7262-581-9.
- [9] Drápal S.: Fyzikální vlastnosti dentálních kovů. *Progresdent*, 4, 1998, 6, 47 – 50
- [10] Drápal S.: Kobaltové dentální slitiny Co-Cr-Mo. *Progresdent*, 9, 2002, 35-37
- [11] LOSERTO VÁ, M. *Biokompatibilní materiály*. 2007. [online]. [cit. 2016-01-03]. Sylaby přednášek Progresivní materiály. Dostupný z WWW: <http://katedry.fimmi.vsb.cz/637/soubory/U_Biokomp.pdf>
- [12] Stomatologické kovové materiály. 2004. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/met/aki/kom_48/48_11_14.pdf>
- [13] HART, Radek. Alopastika kyčelního kloubu. 2001. [online]. [cit. 2016-03-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.zdn.cz/clanek/postgradualni-medicina/alopastika-kycelniho-kloubu-134309>>
- [14] WOJNAR, L., BROWSKI, J., R., D., Oksiuta, Z. *Porosity structure and mechanical properties of vitalium – type alloy for implants*. 2001.
- [15] VOJTĚCH, D. Kovové materiály. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. 185 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [16] Zen's Dental Lab. [online]. [cit. 2016-03-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.zensdentallab.com/Vitalium2000.htm>>
- [17] DOSTÁLOVÁ, Taťána. *Slitiny v zubní protetice*. LKS č. 10/ říjen 2005/ročník 15. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z WWW: <http://casemed.cuni.cz/kazu/slitiny_v_protetice.pdf>
- [18] Vitalium 2000. [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupný z WWW: <<https://www.dentsply.com/en-us/prosthetics/removable/partial-denture-alloy-system.html/Prosthetics/Removable/Partial-Denture-Alloy-System/Alloys/Austenal-Partial-Denture-Alloys/p/PRO-N001930.html#tabs=Resources>>
- [19] Venden Dental Lab. [online] [cit. 2016-03-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.veden.com.au/products.php>>
- [20] Lookfordiagnosis. [online]. [cit. 2016-03-05]. Dostupný z WWW: <https://lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=vitalium&lang=1>
- [21] Oralium. [online]. [cit. 2016-03-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.safina.cz/Download/Oralium%20CJ%2013.pdf>>
- [22] Oralium Ceramic. [online]. [cit. 2010-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.safina.cz/Download/Oralium%20Ceramic%20CJ%2014.pdf>>
- [23] Dentaaurum: Zubní technika. [online]. Katalog 2005 [cit. 2016-03-11]. Dostupný z WWW: <www.rodpraha.cz/download.asp?id=2>
- [24] ASTM F75 CoCrAlloy. [online] [cit. 2010-03-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.arcam.com/CommonResources/Files/www.arcam.com/Documents/EBM%20Materials/Arcam-ASTM-F75-Cobalt-Chrome.pdf>>

- [25] Klappert H. F., Saaler B., Beck T.: Zellkulturprüfungen von Deltaliegierungen. Philip Journal, 11, 1994, 6, [cit. 2016-04-15] 281 - 288
- [26] Eisenring, R., Wirz, J., Rahn B.A., Geret V.: Biologische Prüfung von Zahnärztlichen Aufbrenn-Liegierungen. Schweiz. Mschr. Zahnmed. 96, 1986, 3, [cit. 2016-04-15] 500 - 520
- [27] Snyder W.S., Cook M.J., Nasset E.S., Karhausen L.R., Howells G.P., Tipton I.H.: International Commission on Radiological Protection. Report on the task group on reference man. New York, 1975, ICRP Publication 23.
- [28] DRÁPAL, S. Koroze dentálních kovů. *Progresdent*, 2000, roč. 6, č. 2, s. 52-56.
- [29] Laserové sintrování [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.sinteo.cz/technologie/technologie-sintrovani>>
- [30] ROZKOŠNÝ, L. Konformní chlazení vstříkolisových forem. [online]. 2016, [cit. 2016-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=5101&mark=>>.
- [31] ROZKOŠNÝ, L. Jak vyrobit plně funkční kovové díly přímo z 3D CAD dat. [online]. 2008, [cit. 2016-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=3698&mark=>>.
- [32] DRÁPELA, M. Modul Rapid Prototyping. [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.vu.vutbr.cz/digidesign/Moduly/Rapid%20Prototyping%20-%20Ing.%20Milosvav%20Drápela.pdf>>.
- [33] Direct Metal Laser Sintering. [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.custompartnet.com/wu/direct-metal-laser-sintering>>.
- [34] INNOMIA a.s. - firemní stránky. [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.innomia.cz/images/stories/www/download/innomia-cz.pdf>>.
- [35] MASSALSKI, T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM Metals Park, Ohio, second Ed., 1987, third Ed. 1993.